

**KOBALTCARBONYL - KOMPLEXE MIT MONO -
UND DITERTIÄREN PHOSPHOR - UND ARSEN -
LIGANDEN**

VON

Norbert Geheeb

aus

Burgellern

1976 № 351

**KOBALTCARBONYL - KOMPLEXE MIT MONO -
UND DITERTIÄREN PHOSPHOR - UND ARSEN -
LIGANDEN**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Norbert Geheeb

aus

Burgellern

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.76

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Professor Dr. J. Ellermann

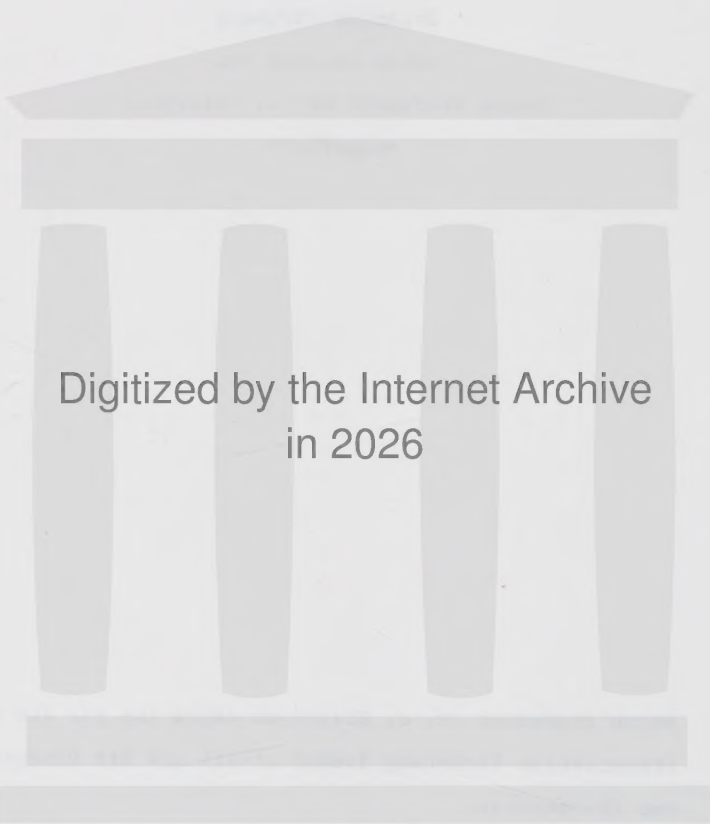
Zweitberichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Diese Arbeit ist meiner Frau Magda
sowie meiner Tochter Kerstin gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Professor Dr. J. Ellermann danke ich für die vertrauensvolle Förderung dieser Arbeit und die Diskussion der IR-Spektren.

Herrn Professor Dr. H. Behrens danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ALLGEMEINER TEIL.....	1
A) Einleitung.....	1
B) Das komplexchemische Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ge- genüber R_2PCH_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	5
I) Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8:\text{R}_2\text{PCH}_3 = 1:2$	5
1) Reaktion unter Valenzdisproportionierung von Kobaltcarbonyl.....	5
2) Reaktion unter Substitution von CO.....	10
II) Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8:\text{R}_2\text{PCH}_3 = 1:3$	15
C) Einschub von Quecksilber und Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe in die (Co-Co)-Bindung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	26
I) Darstellung, Eigenschaften, Massen-, IR-, FIR- und Raman-Spektren von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{-}$ $\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	26
II) Darstellung, Eigenschaften, IR-, FIR- und Raman-Spektren der Komplexe $\text{X}_2\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{-}$ $\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Sn, Ge; X} = \text{Cl, Br; R} = \text{C}_6\text{H}_5$)...	32
D) Reaktionen des Kationkomplexes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ Y^- ($\text{Y} = [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	37
I) Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)..	37
1) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem Ammoniak.....	37

- 2) Einwirkung des reinen Phosphinliganden
 $(C_6H_5)_2PCH_3$ auf $Co_2(CO)_8$ und $[Co(CO)_2-(R_2PCH_3)_3][Co(CO)_4]$ bei höherer Temperatur. 45
- II) Darstellung, Eigenschaften, IR-, FIR- und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs
 $Co(CO)_2(R_2PCH_3)_2X$ ($X = J, NCO$; $R = C_6H_5$).....49
- E) Beiträge zum komplexchemischen Verhalten von
 $Co_2(CO)_8$ gegenüber $(C_6H_5)_2ECH_2CH_2E(C_6H_5)_2$
 $(E = P, As)$ und $NH[P(C_6H_5)_2]_2$55
- I) Synthese, Eigenschaften, Massen- und Schwingungsspektren von CO-brückenfreiem $Co_2(CO)_6-(R_2ECH_2CH_2ER_2)$ ($E = P, As$; $R = C_6H_5$).....55
- II) Der CO-verbrückte Komplex $Co_2(CO)_6[(C_6H_5)_2P-NHP(C_6H_5)_2] \cdot 1/2C_6H_6$69
- F) Einschubreaktionen bei $Co_2(CO)_6(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P-(C_6H_5)_2$ mit Quecksilber und Metallanalogen der IV. Hauptgruppe.....78
- I) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $Hg[Co(CO)_3]_2(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$78
- II) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $X_2M[Co(CO)_3]_2(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$
 $(M = Sn, Ge; X = Cl)$81
- G) Umsetzung von $[Co_2(CO)_4(R_2PCH_2CH_2PR_2)_3][Co(CO)_4]_2$ mit flüssigem Ammoniak zu $Co_2(CO)_4-(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2$ ($R = C_6H_5$).....84
- EXPERIMENTELLER TEIL.....87
- A) Allgemeine Vorbemerkungen.....87
- I) Arbeitsmethodik.....87

II)	Bemerkungen zu den Analysen.....	87
III)	Bemerkungen zu den Messungen.....	88
B)	Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit R_2PCH_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	89
I)	Bis(diphenylmethylphosphin)-tricarbonyl-kobalt(+I)-tetracarbonylkobaltat(-I), $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, (<u>1</u>).....	89
II)	Bis(diphenylmethylphosphin)-tricarbonyl-kobalt(+I)-tetraphenylborat, $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, (<u>2</u>).....	90
III)	1.2-Bis(diphenylmethylphosphin)-hexacarbonyldikobalt(O)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$, (<u>3</u>).....	90
IV)	Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-tetracarbonylkobaltat(-I), $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$, (<u>4</u>).....	92
V)	Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-tetraphenylborat, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, (<u>5</u>).....	93
VI)	Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-hexafluorophosphat, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{PF}_6]$, (<u>6</u>).....	94
C)	Derivate von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....	95
I)	Bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-kobalt(O)]quecksilber, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$, (<u>7</u>)....	95
II)	Dichloro-bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonylkobaltio]zinn $\cdot 1/3$ Aceton, $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2 \cdot 1/3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, (<u>8</u>).....	96
III)	Dibromo-bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonylkobaltio]zinn, $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$, (<u>9</u>).....	97

- IV) Dichloro-bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-kobaltio]germanium. $1/2$ Benzol, Cl_2Ge
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, (10).....97
- D) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Co}(\text{CO})_4]$,
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....99
- I) Tetrakis(diphenylmethylphosphin)-tetracarbonyl-
dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$, (11).....99
- 1) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit
flüssigem Ammoniak zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$99
- 2) Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit reinem R_2PCH_3 zu
 $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_4$ -
 $(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$100
- 3) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$
mit reinem R_2PCH_3 zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$101
- II) Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$
($\text{X} = \text{J}, \text{NCO}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).....102
- 1) Jodo-bis(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-
kobalt(+I), $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{J}$, (12).....103
- 2) Isocyanato-bis(diphenylmethylphosphin)-di-
carbonyl-kobalt(+I), $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{NCO}$, (13).103
- E) Komplexchemisches Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegen-
über $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und
 $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$104
- I) 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan-hexacarbonyl-
dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2$ -
 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, (14).....104
- II) 1.2-Bis(diphenylarsino)äthan-hexacarbonyl-
dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ -
 $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, (15).....105

111) Di- μ -carbonyl-bis(diphenylphosphino)amin-tetra-	
carbonyl-dikobalt(0)(Co-Co) $\cdot$ 1/2 Benzol, $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, (<u>16</u>).....	106
F) Derivate von $\text{Co}_2(\text{CO})_6 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	108
I) Catena(bzw. Cyclo)- $[\mu$ -1.2-bis(diphenylphos-	
phino)äthan-tricarbonylkobalt- μ -quecksilber-	
tricarbonylkobalt], $[\text{Hg}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -	
$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$, (<u>17</u>).....	108
II) Catena(bzw. Cyclo-tetrakis)- $[\mu$ -1.2-bis(diphenyl-	
phosphino)äthan-tricarbonylkobalt- μ -(dichloro)-	
zinn-tricarbonylkobalt], $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -	
$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$, (<u>18</u>).....	109
III) Catena(bzw. Cyclo)- $[\mu$ -1.2-bis(diphenylphos-	
phino)äthan-tricarbonylkobalt- μ -(dichloro)ger-	
manium-tricarbonylkobalt], $[\text{Cl}_2\text{Ge}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2$ -	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$, (<u>19</u>).....	110
G) Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	
(R = C_6H_5) mit flüssigem Ammoniak zu Di- μ -car-	
bonyl-di[1.2-bis(diphenylphosphino)äthan]-dicar-	
bonyl-dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$,	
(<u>20</u>).....	110
ZUSAMMENFASSUNG.....	112

A L L G E M E I N E R T E I L

A) Einleitung

Phosphinsubstituierte Kobalt-carbonyl-Komplexe haben in den letzten Jahren durch ihre Bedeutung als Katalysatoren bei der Oxosynthese sowie wegen der Vielfalt ihrer Reaktionsmöglichkeiten zunehmend Beachtung gefunden. So findet man bei der Einwirkung einzähniger Phosphine L - also einer Lewis-Base - auf Dikobaltoctacarbonyl je nach den Versuchsbedingungen zwei grundsätzlich verschiedene Serien von Reaktionsprodukten.

Die erste Verbindungsreihe ist das Ergebnis der klassischen Substitution:

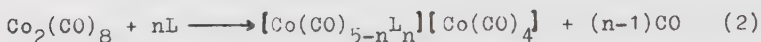


In dieser Verbindungsreihe sind mono-^{1,2}, di-³⁻⁸ und

-
- 1) P. Szabo, L. Fekete, G. Bor, Z. Nagy-Magos und L. Marko, J. Organometal. Chem. 12, 245 (1968).
 - 2) G. Capron-Cotigny und R. Poilblanc, Bull. Soc. Chim. France 1967, 1410.
 - 3) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 (1958).
 - 4) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).
 - 5) A. Sacco und M. Freni, Ann. Chim. 48, 218 (1958).
 - 6) F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli und R. Ugo, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1052.
 - 7) A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1135.
 - 8) D. J. Thornhill und A. R. Manning, J. C. S. Dalton 1974, 6.

trisubstituierte⁹ Derivate bekannt geworden.

Die zweite Verbindungsreihe ist das Ergebnis einer Disproportionierung:



Der am besten bekannte und am meisten untersuchte Verbindungstyp dieser Reihe ist $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^{3-6,10-12}.

Durch Erwärmen in vorwiegend unpolaren Lösungsmitteln konnten verschiedentlich Valenzdisproportionierungsprodukte unter CO-Eliminierung in die entsprechenden Substitutionsprodukte^{1,13} übergeführt werden [Gl. (3)].



Es wurde ferner festgestellt, daß ein-, zwei- und mehrfachsubstituierte Kobaltcarbonylverbindungen in brückenfreier^{2,7,14,15} (Struktur A) und in CO-verbrückter^{2,8,16}

-
- 9) C. Pegot und R. Poilblanc, C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. C. 268, 955 (1969).
 - 10) W. Reppe und W. J. Schweckendick, Justus Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).
 - 11) W. Hieber und J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 (1954).
 - 12) N. S. Imyanitov und V. A. Volkov, Z. H. Obshch. Khim. 44, 2786 (1974).
 - 13) J. A. McCleverty, A. Davison und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. [London] 1965, 3890.
 - 14) O. Vohler, Chem. Ber. 91, 1235 (1958).
 - 15) L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, J. Organometal. Chem. 13, 235 (1968).
 - 16) A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1665.

Form (Struktur B, Abb. 1) existieren.

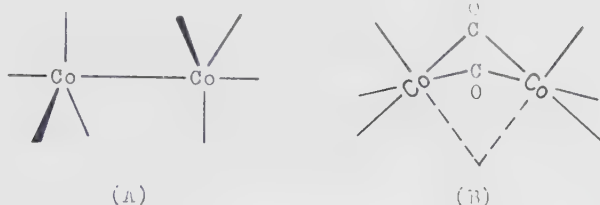
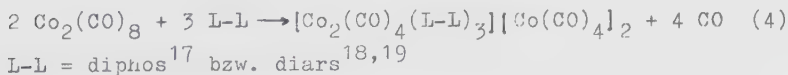


Abb. 1: Brückenfreie (A) und CO-verbrückte Form (B) von ein-, zwei- und mehrfachsubstituierten Kobaltcarbonylverbindungen; die endständigen Liganden CO und L wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; - - - = Co-Co-Bindung.

Ein, im Vergleich zu einzähnigen Organophosphinen und -arsinen teilweise unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigen dagegen die zweizähnigen P- und As-Liganden 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan (diphos) und 1.2-Bis(diphenylarsino)äthan (diars) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{E}-$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (E = P, As; allgemein abgekürzt L-L). So fand A. Sacco¹⁷, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit diphos unter Valenzdisproportionierung entsprechend Gl. (4) reagiert.



17) A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. 93, 698 (1963).

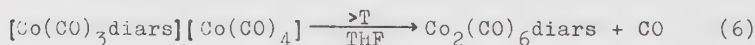
18) D. J. Thornhill und A. R. Manning, J. C. S. Dalton 1973, 2086.

19) R. L. Petersen und K. L. Watters, Inorg. Chem. 12, 3009 (1973).

Dieser überraschende Reaktionsverlauf - es besteht keine Parallele zu Gl. (2) - wurde in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren^{18,19} bestätigt. Bemerkenswerterweise reagiert $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit diars auch im Molverhältnis 1:1 unter Valenzdisproportionierung entsprechend Gl. (5)¹⁸. Für diphos konnte ein solches Reaktionsverhalten nicht



beobachtet werden. Nachdem Manning et al.¹⁸ zeigen konnten, daß $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{diars}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ beim Erwärmen in THF in das Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diars}$ [Gl. (6)] übergeht, waren zumindest für diars Parallelen zu den Reaktionen (2) und (3) gegeben.

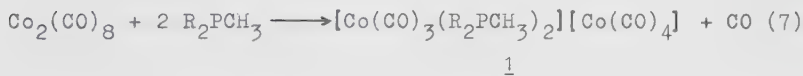


B) Das komplexchemische Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegen-
über R_2PCH_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

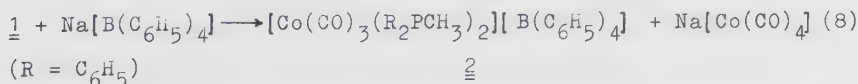
I) Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8 : \text{R}_2\text{PCH}_3 = 1:2$

1) Reaktion unter Valenzdisproportionierung von
Kobaltcarbonyl

Setzt man Dikobaltoctacarbonyl mit dem einzähnigen Phosphin R_2PCH_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) im Molverhältnis 1:2 in n-Hexan-Lösung bei -35°C um, so fällt langsam unter CO-Eliminierung das ockerfarbene, kristalline Salz 1 [Gl. (7)] aus.



Wird 1 bei Temperaturen, die höher als -35°C sind, in den üblichen organischen Lösungsmitteln gelöst oder suspendiert bzw. Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt, so bildet sich ein braunes Öl, das das Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ anteilmäßig enthält. Der Salzcharakter von 1 wird weiterhin durch die doppelte Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat [Gl. (8)] bestätigt.



Hierzu versetzt man eine auf mindestens -35°C gekühlte

Aceton/Methanol-Lösung (1:2) von 1 mit einer gekühlten, acetonischen von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Beim Abziehen des Acetons im Vakuum fällt das gelbe 2 aus. 2 ist in Lösung stabiler als 1. Es zeigt in Aceton die für einen 1:1-Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit. Die Struktur des in 1 und 2 enthaltenen pentakoordinierten Kobalt(I)-Kations folgt aus den Schwingungsspektren.

Tab. I: Charakteristische Schwingungsbanden von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (1) und $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (2) in cm^{-1} ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Verbindung	<u>1</u>		<u>2</u>		
Spektrum	IR		IR		Raman
Phase	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^{xx}
$\nu(\text{CO})$ A_1'	2075 s	2008 st	2065 s	2010 sst	2067 s-m
E'	2000 st		2005 st		2011 s-m
	1965 s-mSch		1988 sst		1995 s-m
$\nu(\text{CO}) [\text{Anion}]$	1883 sst	1890 sst			
$\delta(\text{CoCO})$	565 stSch		568 st		
	554 st				

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel,
s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter,
b = breit;

x: oberhalb 700 cm^{-1} : fest in KBr; unterhalb 700 cm^{-1} :
in Nujol suspendiert; unterhalb 400 cm^{-1} : FIR (Poly-
äthylenpreßling)

xx: fest in KBr (unter Rotation der Probe)

Der durch Valenzdisproportionierung entstandene ionische Komplex 1 zeigt im Lösungs-IR-Spektrum im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen ($2100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) zwei sehr intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2008 cm^{-1} und 1890 cm^{-1} (Tab. I). Bei der Bande um 1890 cm^{-1} handelt es sich zweifelsfrei um die einzige IR-erlaubte entartete (CO)-Valenzschwingung (F_2) des tetraedrisch konfigurierten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions^{14,20}. Die kurzwellige Bande bei 2008 cm^{-1} ist, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von 2 zeigt, dem Tricarbonylkobalt(I)-Kation zuzuordnen. Die Zuordnung der langwelligen $\delta(\text{CoCO})$ erfolgte an Hand von Literaturangaben^{21,22}.

Für das pentakoordinierte Kobalt(I)-Kation kommen als Koordinationspolyeder die Strukturen A - F (Abb. 2) in Frage. Von diesen Strukturmöglichkeiten kann das Lösungs-IR-Spektrum von 1 und 2 wegen des Auftretens einer $\nu(\text{CO})$ bei ca. 2010 cm^{-1} nur mit dem Strukturmodell A (Abb. 2) in Einklang gebracht werden. Dieser experimentelle Befund bestätigt die Ergebnisse anderer Autoren^{14,23}, die für Komplexe vom Typ

-
- 20) W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 (1960).
- 21) D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London (1967), S. 120.
- 22) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1966), S. 158.
- 23) J. Attali und R. Poilblanc, Inorg. Chim. Acta 6, 475 (1972).

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+$ (L = Organophosphin, Organophosphit) ebenfalls die trigonal-bipyramidale Struktur A fanden.

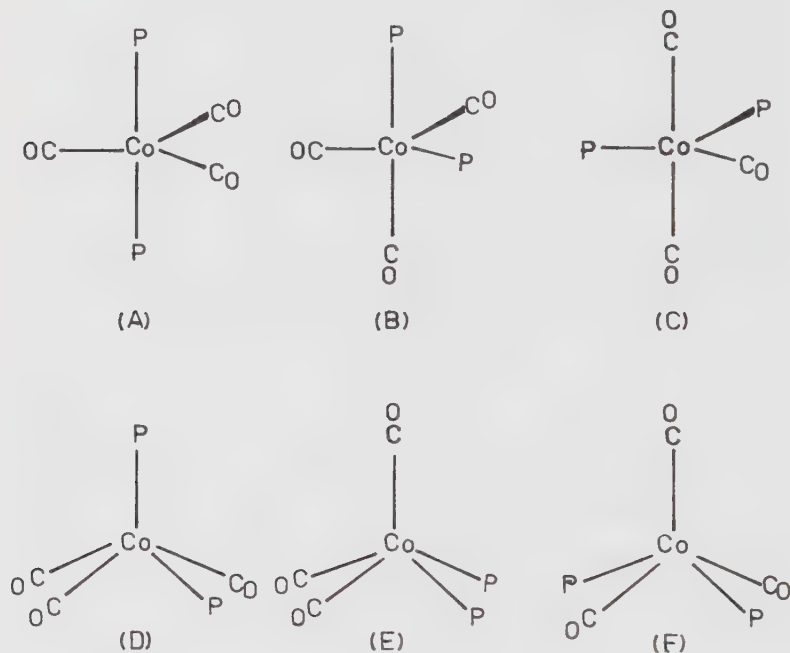


Abb. 2: Strukturmöglichkeiten für das $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2]^+$ -Kation ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Das Strukturmodell A gehört der Punktgruppe D_{3h} an. Dementsprechend sind im IR-Spektrum eine $\nu(\text{CO})$ (E'), eine $\nu(\text{CoC})$ (E') und zwei $\delta(\text{CoCO})$ ($\text{A}_2'' + \text{E}'$), im Raman-Effekt zwei $\nu(\text{CO})$ ($\text{A}_1' + \text{E}'$), zwei $\nu(\text{CoC})$ ($\text{A}_1' + \text{E}'$) und zwei $\delta(\text{CoCO})$ ($\text{E}' + \text{E}''$) zu erwarten.

Für das Kation in 1 und 2 beobachtet man in den Fest-

Körperspektren im (CO)-Valenzschwingungsbereich 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden, deren Lage aus Tab. I ersichtlich ist. Dies beruht offensichtlich auf einer Störung der Molekülsymmetrie infolge eines Kristallgittereffektes, der eine IR-Aktivität der an sich total symmetrischen und daher nur Raman-aktiven $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_1' sowie die Aufhebung der Entartung der $\nu(\text{CO})$ der Rasse E' bewirkt.

Im Festkörper-Raman-Spektrum von 2 (Abb. 3) - auf Grund der intensiven Färbung konnte von 1 keines erhalten werden - findet man daher ebenfalls 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden, da wiederum die $\nu(\text{CO})$ der Rasse E' aufspaltet.

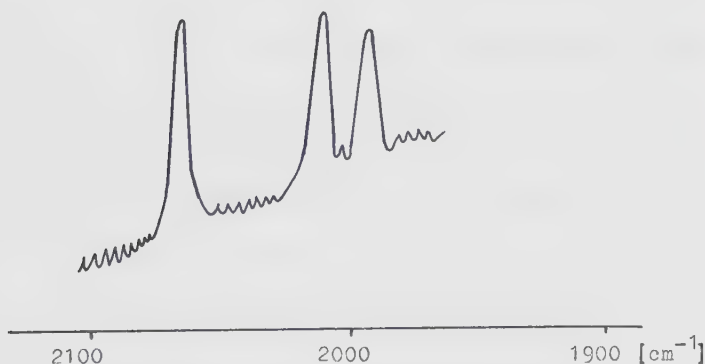


Abb. 3: Raman-Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{BR}_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) im Bereich von 2100 - 1900 cm^{-1} .

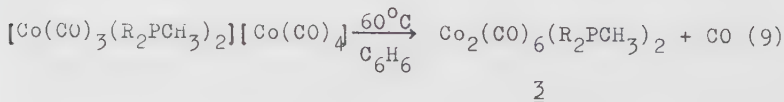
Zusätzlich kann das monotertiäre Phosphin $(C_6H_5)_2PCH_3$, das nicht als punktförmige Masse betrachtet werden kann, eine Störung der Molekülsymmetrie hervorrufen, was wiederum zur Aufspaltung der $\nu(CO)$ -Bande der Rasse E' und der IR-Aktivität der (CO) -Valenzschwingung der Rasse A_1' führen würde²⁴.

Im langwelligen Bereich ($700 - 400\text{ cm}^{-1}$) können neben den Ligandenabsorptionen 2 neue IR-Absorptionen bei 565 und 554 cm^{-1} beobachtet werden, die $5(CoCO)$ zuzuordnen sind.

Insgesamt waren Raman-Lösungsspektren von 1 und 2 wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen im Laserlicht nicht erhältlich. Auch Untersuchungen bei rotierender Probe blieben erfolglos.

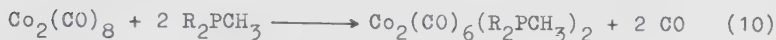
2) Reaktion unter Substitution von CO

Suspendiert man das Valenzdisproportionierungsprodukt 1 in Benzol und rührt 2-3 Stunden bei $60^\circ C$, so lagert sich $[Co(CO)_3(R_2PCH_3)_2][Co(CO)_4]$ in $Co_2(CO)_6(R_2PCH_3)_2$ (3) um [Gl. (9)].



24) M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, Spectrochim. Acta 26A, 1217 (1970).

Eine weitere Präparationsmöglichkeit für $\underline{3}$ besteht darin, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit R_2PCH_3 (Molverhältnis der Komponenten 1:2) in Benzol zwischen 5 und 20°C umzusetzen [Gl. (10)].



Die rotbraune Verbindung wurde bereits im kurzwelligen IR-Bereich von A. R. Manning et al.²⁵ vermessen; eine exakte Arbeitsvorschrift sowie charakteristische Daten von $\underline{3}$ (außer den IR-Daten des kurzwelligen Bereichs) sind nicht bekannt. Da dies jedoch für diese Arbeit unerlässlich ist, wurde $\underline{3}$ erneut untersucht. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ erweist sich auf Grund einer Bestimmung der relativen Molekülmasse in Benzol als monomer.

Das Substitutionsprodukt fällt bei beiden Präparationsmethoden [Gl. (9) und (10)] CO-brückenfrei an. Dies folgt aus den IR-Spektren, die im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ [1850 - 1700 cm^{-1}] keine Absorptionen zeigen. Das IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ ist mit den IR-Spektren von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ ^{15,26,27} (Bu = n-C₄H₉) und $\text{HgCo}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$ ²⁷ (Et = C₂H₅) identisch. Da für die beiden zuletzt genannten Verbindungen die Strukturen A und B (Abb. 4)

25) A. R. Manning und J. R. Miller, J. Chem. Soc. (A) 1970, 3352.

26) J. A. Ibers, J. Organometal. Chem. 14, 423 (1968).

27) R. F. Bryan und A. R. Manning, Chem. Comm. 1968, 1316.

mit D_{3d} -Symmetrie durch Röntgenstrukturanalyse sichergestellt werden konnten, ist wegen der Identität der IR-Spektren - dies gilt insbesondere auch hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse - eine analoge Struktur (Abb. 4) für 3 anzunehmen.

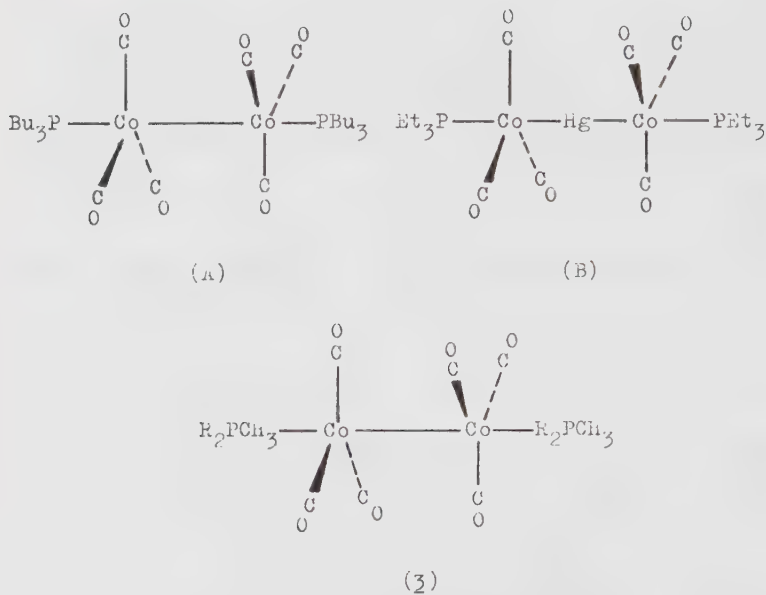


Abb. 4: Struktur von Verbindungen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$
(L = Phosphin) und $\text{HgCo}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$

Im Schwingungsbereich endständiger CO-Gruppen ($2100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet man im IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. II), d. h. mehr als auf Grund der D_{3d} -Symmetrie des Moleküls zu erwarten sind [IR: 2 $\nu(\text{CO})$ ($A_{2u} + E_u$); Raman: 2 $\nu(\text{CO})$ ($A_{1g} + E_g$)] .

Tab. II: Charakteristische Schwingungsbanden von
 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ (3) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1}

Spektrum	IR		Raman
Phase	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^{xx}
$\nu(\text{CO}) \text{ A}_{1g}$	2034 ss	2036 ss	2030 s-m
A_{2u}	1975 m-stSch	1975 mSch	1929 m-st
E_u	1943 sst	1955 st	
E_g	1923 m-stSch	1923 sSch	
$\delta(\text{CoCO})$	543 m		512 s
$\nu(\text{CoC})$	472 m		463 s
	434 s-m		437 st
$\nu(\text{CoP})$			269 st

Abkürzungen und Bemerkungen zu x) und xx) siehe Tab. I.

Dies ist auf den Phosphinliganden R_2PCH_3 zurückzuführen, der hier eine Störung der hohen Molekülsymmetrie bewirkt. Besonders stark ist diese Symmetrierniedrigung im Festzustand. Dadurch werden die normalerweise IR-verbotenen $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen A_{1g} und E_g IR-aktiv, d. h. im IR-Spektrum werden neben den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Rasse A_{2u} und E_u auch die $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_{1g} und E_g , allerdings mit deutlich geringerer Intensität, beobachtet. Die getroffenen Zuordnungen werden durch das Raman-Spektrum bestätigt. Da von den beiden Raman-Linien bei 2030 und 1929 cm^{-1} die Bande bei 1929 cm^{-1} die größere Intensität

aufweist, wird sie der Rasse E_g zugesprochen. Auf Grund der rotbraunen Farbe von $\underline{3}$ konnte im Raman-Effekt nur ein relativ intensitätsschwaches Spektrum unter Verdünnung in KBr und mit Zuhilfenahme eines Rotationsprobenhalters gewonnen werden. Das erklärt, warum nur die intensitätsstärksten Linien ($A_{1g} + E_g$) des $\nu(\text{CO})$ -Bereichs um 2030 und 1929 cm^{-1} zu sehen sind. Da sich $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ -Lösungen im Laser-Licht unter CO-Eliminierung zersetzen, konnten die Zuordnungen zur A_{1g} - und E_g -Bande durch Polarisationsmessungen [A_{1g} , p; E_g , dp] nicht zusätzlich gestützt werden. Von den beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1975 und 1943 cm^{-1} weist die längerwellige Bande die größere Intensität auf. Sie wird daher in Anlehnung an andere Arbeiten^{7,15,28} der Rasse E_u zugeordnet.

Im langwelligen IR-Bereich (unterhalb 700 cm^{-1}) sind gemäß einer D_{3d} -Symmetrie noch 5 Absorptionsbanden zu erwarten: 2 $\nu(\text{CoC})$ ($A_{2u} + E_u$) und 3 $\delta(\text{CoCO})$ ($A_{2u} + 2 E_u$); sowie im Raman-Effekt: 2 $\nu(\text{CoC})$ ($A_{1g} + E_g$) und 3 $\delta(\text{CoCO})$ ($A_{1g} + 2 E_g$). Die Zuordnungen der $\delta(\text{CoCO})$ -Banden (Tab. II) stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren⁷ bei ähnlichen Verbindungen. Die Zuordnungen zu den $\nu(\text{CoC})$ -Schwingungen können als sicher angesehen werden, da die $\nu(\text{CoC})$ -Banden mit zu den intensitätsstärksten Banden des Raman-Spektrums gehören und so zweifelsfrei erkannt werden können. Außerdem besitzt

28) A. G. Osborne und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1964, 634.

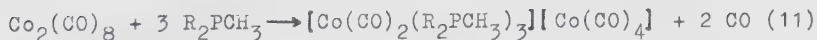
R_2PCH_3 ($R = C_6H_5$) im $\nu(CoC)$ -Bereich des Raman-Spektrums keine nennenswerten Absorptionsbanden.

Die $\nu(CoP)$ -Banden liegen bei niederen Frequenzen als die $\delta(CoCO)$ bzw. $\nu(CoC)$ des Moleküls. Die Bande um 269 cm^{-1} wird daher versuchsweise der $\nu(CoP)$ zugeordnet. Hierfür spricht auch die Intensität der Bande im Raman-Spektrum.

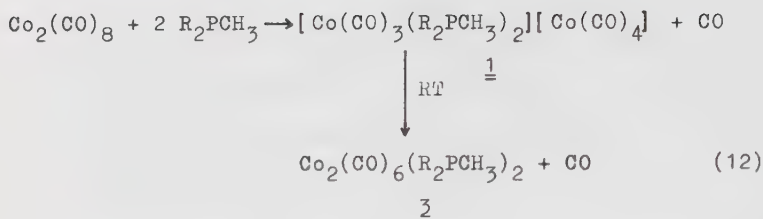
II) Molverhältnis $Co_2(CO)_8 : R_2PCH_3 = 1:3$

Es ist bekannt, daß $Co_2(CO)_8$ mit $P(C_6H_5)_3$ nur zu $[Co(CO)_3(PR_3)_2][Co(CO)_4]$ ($R = C_6H_5$) als einzigem ionischen Produkt reagiert. Ersetzt man im Phosphinliganden eine Phenyl- durch eine Methyl-Gruppe, so wird ein Wechsel der Reaktivität erreicht, und es ist möglich, einen höheren Substitutionsgrad in dem bei der Disproportionierung entstehenden Kation zu erreichen.

Setzt man $Co_2(CO)_8$ mit Diphenylmethylphosphin bei Raumtemperatur in Dioxan-Lösung im Molverhältnis 1:3 bzw. mit einem Phosphinüberschuß um, so erhält man unter CO-Eliminierung eine braune Reaktionslösung, aus der allmählich ein gelber Niederschlag von $[Co(CO)_2(R_2PCH_3)_3][Co(CO)_4]$ (4) ausfällt [Gl. (11)].



Nebenreaktion:



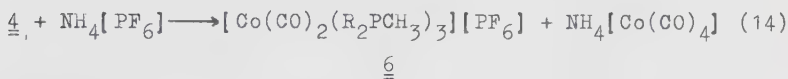
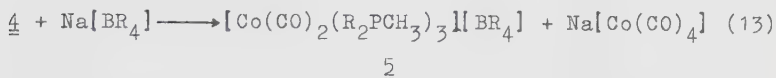
Die Disproportionierungsverbindung 4 erhält man durch mehrmaliges Digerieren mit Benzol analysenrein. Aus der benzolischen Lösung kann durch Ausfällen mit Petroläther das als Nebenprodukt anfallende rotbraune $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ (3) isoliert werden [Gl. (12)].

Auf Grund des benutzten polaren Lösungsmittels ist anzunehmen, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ nicht durch Substitutionsreaktion entsprechend Gl. (10) entsteht, sondern daß neben 4 zuerst auch 1 gebildet wird. Dieses lagert sich dann gemäß Gl. (12) unter CO-Eliminierung in 3 um.

Führt man die Reaktion (11) im genauen Molverhältnis 1:3 durch, so kann sich 4 auch als dunkelbraunes Öl aus der Dioxan-Reaktionslösung ausscheiden. Läßt man das Öl längere Zeit mit der Reaktionslösung stehen, so verfestigt es sich zum gelben 4.

Das bisher in der Literatur nicht beschriebene 4 ist im festen Zustand relativ luftstabil. In warmen bis heißen Lösungsmitteln tritt Zersetzung bei gleichzeitiger Bildung von schwerlöslichem $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (es gelang nur eine IR-spektroskopische Identifizierung) ein, d. h.

4 kann nicht aus warmen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Die Leitfähigkeit der acetonischen Lösung von 4 spricht für das Vorliegen einer 2-ionigen Verbindung. Schließlich gelang es, durch Umsetzung der acetonischen Lösung von 4 mit einer acetonischen Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bzw. methanolischen Lösung von $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion zu ersetzen und die Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (5) und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ (6) zu erhalten [Gl. (13) und (14)].



Das gelborange 5 und das hellgelbe 6 zeigen in Aceton die für einen 1:1-Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit. Beide Verbindungen sind in festem und gelöstem Zustand relativ luftstabil.

Die wichtigsten IR-Absorptionen der Komplexe 4, 5 und 6 sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle III zusammengestellt. Ein vollständiges Raman-Spektrum wurde nur von 6 aufgenommen, da dieses sich weder im Laser-Licht zersetzt noch auf Grund des Anions störende Phenylschwingungen aufweist. Von 5 konnte kein Raman-Spektrum und von 4 nur im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein einwandfrei interpretierbares Spektrum erhalten werden.

Tab. III: Charakteristische IR- und Raman-Absorptionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{POCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (η), $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{POCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ (ξ) und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{POCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ (η) in cm^{-1}

Verbindung	η		Raman	ξ		η	
	IR	CO-Kreativkonstanten in N/m		IR	CH_2Cl_2	IR	Raman
$\nu(\text{CO})$	fest ^x		fest	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^x	fest
	K 2006 m-st K 1399 m-st K 1348 st K 1344 stSch A 1305 stSch A 1885 sst	$f = 15 \text{ y3}$, $f_c = 43$	2008 s-m 1353 s-m 1336 mSch 1884 sst	2005 m 1345 st	2010 st 1362 sst	2010 m-st 1361 sst	2012 st 1354 st
$\nu(\text{PF}_6)$ (F_{1u}) (A_{1g})							
$\delta(\text{CoCO})$	A 619 s,b K 570 s-m					534 st	733 m
$\delta(\text{PF}_6)$ (F_{1u})							
$\delta(\text{CoCO})$	K 554 st K 538 mSch A 522 ssSch			568 m 545 m 535 m		566 m 558 m-st 540 s-m 530 s-m	568 s-m 542 s-m 532 s-m
$\nu(\text{CoC})$	K 483 ss K 449 s			450 s-m		451 s-m	451 m 451 m

Abkürzungen s. Tab. I; A = $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ -Anion, K = $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{POCH}_3)_3]^+$ -Kation

Vergleicht man die IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ (Tab. III), so lassen sich die $\nu(\text{CO})$ -, $\delta(\text{CoCO})$ - und $\nu(\text{CoC})$ -Schwingungen des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions relativ leicht aussondern und zuordnen. Für die Zuordnung dieser Banden sei wiederum auf Literaturangaben verwiesen^{21,22}. Bemerkenswert erscheint, daß die eigentlich IR-verbotene $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_1 des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions im Festkörperspektrum von 4 als Schulter bei ca. 1900 cm^{-1} beobachtet wird.

Die in den Spektren der drei Komplexe enthaltenen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei ca. 2010 und 1960 cm^{-1} gehören zweifelsfrei zum $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ -Kation. Für 4 wird eine Bandenverdopplung der $\nu(\text{CO})$ infolge Kristalleffekte im KBr-Preßling beobachtet. Als Koordinationspolyeder kommen für das fünffach koordinierte Kobalt(+I) die trigonale Bipyramide oder die tetragonale Pyramide in Frage. Von diesen ist allgemein die trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden bevorzugt²⁹⁻³⁵.

29) W. Hieber und H. Duenatsch, Chem. Ber. 98, 1744 (1965).

30) W. Hieber und H. Duenatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

31) Z. Nagy-Magos, G. Bor und L. Marko, J. Organometal. Chem. 14, 205 (1968).

32) O. Kahn und M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 10, 137 (1967).

33) M. Pankowski und M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. 264, 1382 (1967).

Fortsetzung der Zitate nächste Seite.

Tetragonal-pyramidale Koordinationspolyeder wurden für Kobalt(+I) bisher nur selten beobachtet^{36,37}.

In den beiden bisher bekannt gewordenen Fällen, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]^+$, werden sie durch die Geometrie des drei- bzw. vierzähligen Phosphinliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ bzw. $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) bedingt.

Bemerkenswerterweise beobachtet man bei diesen tetragonal-pyramidal struktuierten Kobalt(I)-Kationen die 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca. 20 cm^{-1} kürzerwelliger als bei dem trigonal-bipyramidalen Kobalt(I)-Kation $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Für letzteres sind grundsätzlich drei Strukturen (Abb. 5) möglich, die D_{3h} - (A), C_s - (B) und C_{2v} -Symmetrie (C) besitzen.

-
- 34) O. Kahn und M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. 263, 973 (1966).
- 35) W. Hieber, J. Muschi und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 3924 (1965).
- 36) J. Ellermann und J. F. Schindler, Z. Naturforsch. 30b, 914 (1975).
- 37) J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. 25b, 1353 (1970).

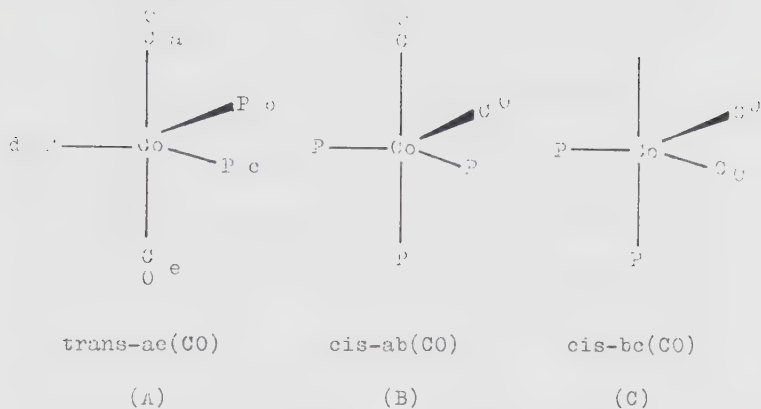


Abb. 5: Mögliche Strukturen des $[\text{Co(CO)}_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ -Kations; (Die Buchstabenbezeichnung erfolgte nach der JUPAC-Nomenklatur 1970).

Da für das $[\text{Co(CO)}_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ -Kation ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden gefunden werden (Tab. III) ist die Struktur A (Punktgruppe D_{3h}) (Abb. 5) auszuschließen. Bei einer derartigen Struktur wären im IR- und Raman-Spektrum jeweils nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande der Rasse A_2'' bzw. A_1' mit unterschiedlicher Lage zu erwarten.

Für die verbleibenden Strukturen B (C_s) und C (C_{2v}) sind jeweils 2 $\nu(\text{CO})$, 2 $\nu(\text{CoC})$ und 4 bzw. 3 $\delta(\text{CoCO})$ zu erwarten (Rassenzuordnung für B: 2 $\nu(\text{CO})$: 2 A' ; 2 $\nu(\text{CoC})$: 2 A' ; 4 $\delta(\text{CoCO})$: 2 A' + 2 A'' ; Rassenzuordnung für C: 2 $\nu(\text{CO})$: $\text{A}_1 + \text{B}_2$; 2 $\nu(\text{CoC})$: $\text{A}_1 + \text{B}_2$; 3 $\delta(\text{CoCO})$: $\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$). Soweit diese Banden aufgefunden wurden, sind sie in

Tab. III mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Die Zuordnungen zu den $\delta(\text{CoCO})$ -Schwingungen erfolgten auf Grund der starken Intensitäten dieser Schwingungsbanden im IR-Spektrum und der schwachen Intensität im Raman-Spektrum bei annähernd gleicher Frequenzlage. Umgekehrt zeichnen sich die $\nu(\text{CoC})$ -Schwingungsbanden im Raman-Spektrum durch starke Intensitäten und in den IR-Spektren durch wenig intensive Absorptionen aus. Vielfach werden die $\nu(\text{CoC})$ -Schwingungen in den IR-Spektren nicht vollständig beobachtet. Insgesamt sind die Zuordnungen zu den $\delta(\text{CoCO})$ und $\nu(\text{CoC})$, wie ein Vergleich mit Literaturdaten³⁸ zeigt, als sicher anzusehen. Eine Unterscheidung der Strukturen B und C ist an Hand der Bandenzahl nicht möglich. Es sollten jedoch bei Struktur B, die eine CO-Gruppe in axialer und eine in äquatorialer Position besitzt, 2 $\nu(\text{CO})$ (2 A') gleicher Intensität zu erwarten sein, während Struktur C mit ihren zwei CO-Gruppen in äquatorialer Lage 2 (CO)-Valenzschwingungen ($A_1 + B_2$) mit unterschiedlicher Intensität liefern sollte. Diese Annahme wird durch Arbeiten von Sheline³⁹ und Kettle⁴⁰ bestätigt.

38) D. Montauzon und R. Poilblanc, J. Organometal. Chem. 54, 291 (1973).

39) H. Haas und R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).

40) S. F. A. Kettle und I. Paul, Adv. Organometal. Chem. 10, 228 (1972).

Sie fanden für entsprechende trigonal-bipyramidale Dicarbonyleisenverbindungen, daß die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei Verbindungen vom Typ B (Abb. 5) [$2 \nu(\text{CO}): 2 \text{ A}'$] gleiche Intensität (1:1) und bei Verbindungen vom Typ C (Abb. 5) [$2 \nu(\text{CO}): \text{A}_1 + \text{B}_2$] ein Intensitätsverhältnis von 1:3 haben. Die 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden, die dem Kation von 4 zugeordnet werden, haben ein Intensitätsverhältnis (Flächen der Absorptionsbanden!) von 1:3,21. Das Intensitätsverhältnis wurde mit Hilfe der "Methode der graphischen Separierung" gewonnen. Auf Grund des bekannten Intensitätsverhältnisses ist es außerdem möglich, den Winkel θ ⁴¹ zwischen den beiden CO-Oszillatoren zu berechnen. Es ergibt sich ein Winkel θ von $121,7^\circ$. Dementsprechend sollten die beiden CO-Gruppen Positionen in der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide einnehmen.

Beim Vergleich des Raman- und des IR-Spektrums von 4 bemerkt man ferner, daß die sym. $\nu(\text{CO})$ -Absorption im Raman-effekt deutlich an Intensität gewinnt. Dies schließt ebenfalls eine Struktur mit 2 $\nu(\text{CO})$ der Rasse A' nahezu aus. Demgemäß wird für das $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ -Kation die Struktur C angenommen.

Übereinstimmend zeigen auch die IR- und Raman-Spektren von 5 und 6 nur 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen (Tab. III, Abb. 6) wie sie für 4 beobachtet wurden.

41) P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London (1975), S. 43.

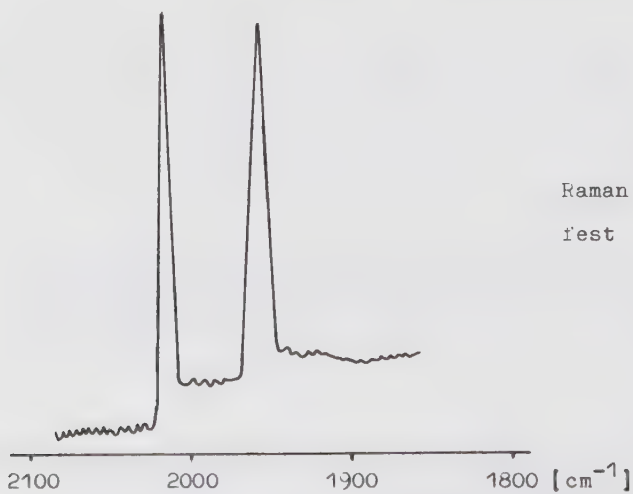
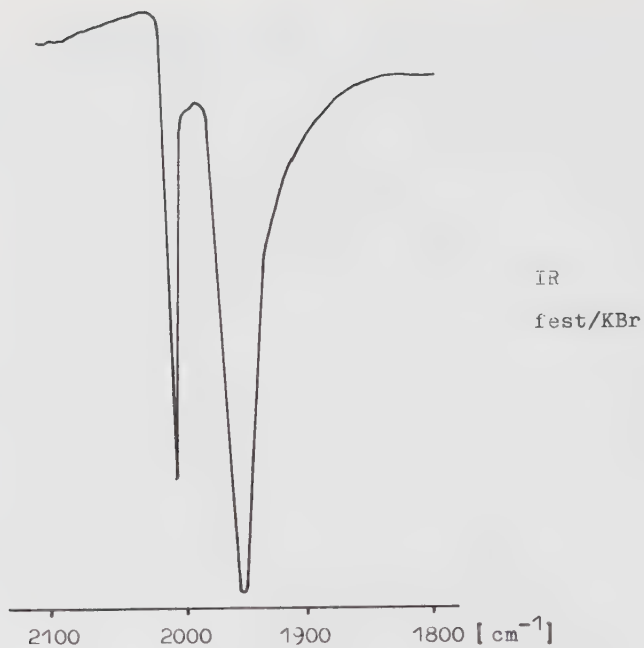


Abb. 6: IR- und Raman-Spektrum von 6 im Bereich von 2100 - 1800 cm^{-1} .

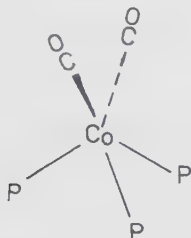
Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 4, aufgenommen in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, erscheint eine verbreiterte Linie bei $\delta = -25,6$ ppm und ein scharfer Peak bei $\delta = -53,7$ ppm. Als externer Standard wurde verdünnte H_3PO_4 verwendet.

Struktur C (Abb. 4), wie sie auf Grund der IR-Daten vorgeschlagen wurde, würde 2 Peaks mit einem Integrationsverhältnis von 1:2 erfordern. Man findet jedoch ein Verhältnis von 1:6,5. Dieses Verhältnis sowie die Breite des Signals bei $-25,6$ ppm deuten darauf hin, daß in Lösung kinetische Effekte auftreten und das Kation von 4 daher in stereochemischer Hinsicht nicht starr vorliegt.

Auf Grund der Tatsache, daß die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Kations von 4, 5 und 6 in den Lösungsspektren ein Intensitätsverhältnis (Fläche der Banden!) von 1:3 aufweisen und im ^{31}P -NMR-Spektrum 2 Linien erscheinen, muß gefordert werden, daß die in Lösung auftretenden nichtstarrten Strukturen die $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Einheit immer mit einer lokalen C_{2v} -Symmetrie enthalten.

Die 3 Phosphin-Gruppen können in magnetisch äquivalenter und nichtäquivalenter Anordnung vorliegen.

Eine mögliche Struktur, die diese Bedingungen erfüllt, zeigt die folgende Abbildung:



Strukturen mit fluktuierenden Liganden diskutieren

S. Attali und R. Poilblanc²³ auch für die Kationen

von $[\text{Co}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

C) Einschub von Quecksilber und Metallhalogeniden der

IV. Hauptgruppe in die (Co-Co)-Bindung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$
(R = C_6H_5)

I) Darstellung, Eigenschaften, Massen-, IR-, FIR- und
Raman-Spektren von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (R = C_6H_5)

Von Substitutionsprodukten des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L = monotertiäres Phosphin) ist bekannt, daß sie auf Grund ihrer Metall-Metall-Bindung zu Einschübreaktionen befähigt sind. Dies ermöglicht einen neuen Reaktionsweg zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$, die bisher im Regelfall ausgehend von Quecksilber-bis-(tetracarbonylkobalt) durch CO-Substitution mittels monotertiärer Phosphine L synthetisiert wurden^{15,25,38,42,43}.

Läßt man Quecksilber mit 1.2-Bis(diphenylmethylphosphin)-hexacarbonyl-dikobalt(0) bei 120°C in THF reagieren, so bildet sich nach etwa 3 Tagen das gelbe, relativ luftbeständige $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (7) [Gl. (15)].

42) A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1018.

43) W. Hieber und R. Breu, Chem. Ber. 90, 1259 (1957).



Es ist in Benzol, Aceton, THF, CH₂Cl₂ gut löslich; jedoch wird 7 von Donorlösungsmitteln allmählich zersetzt. Eine in Benzol durchgeführte rel. Molekülmassenbestimmung zeigt, daß 7 monomer vorliegt.

Betrachtet man die Ausbeuten bezüglich der möglichen Reaktionswege für die Darstellung von 7 (Abb. 7) so entsteht über den Reaktionsweg A ausgehend von Co₂(CO)₈ das Zwischenprodukt Co₂(CO)₆(R₂PCH₃)₂ in ca. 90% und das Endprodukt Hg[Co(CO)₃R₂PCH₃]₂ in ca. 30% Ausbeute; für den Reaktionsweg B kann Hg[Co(CO)₄]₂ durch Hochdrucksynthese⁴⁴ direkt in 100% Ausbeute hergestellt werden und das Endprodukt 7 durch Einwirkung von R₂PCH₃ auf Hg[Co(CO)₄]₂ in etwa 70% Ausbeute. Das zeigt, daß der von Manning beschriftene Weg⁴² B zur Darstellung von 7 der effektivere ist.

44) W. Hieber und U. Teller, Z. Anorg. Allg. Chem. 249, 43 (1942).

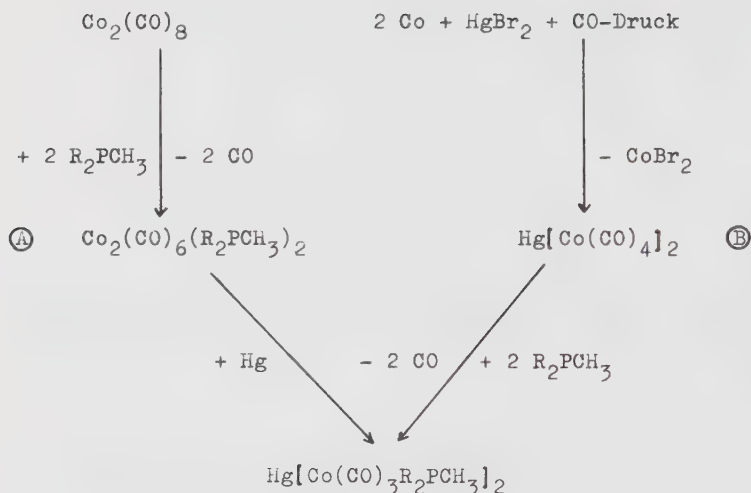


Abb. 7: Mögliche Reaktionswege zur Darstellung von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$

Das Massenspektrum von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (7) ist in Tab. IV zusammengestellt. 7 wird durch die in Tabelle IV aufgeführten Fragmente eindeutig identifiziert. Die höchste beobachtete Masse entspricht dem Molekülion. Man beobachtet ferner eine sukzessive Decarbonylierung bis zum $\text{HgCo}_2(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$ -Ion. Dann konkurrieren zwei Fragmentierungsreihen miteinander. In der einen Reihe werden die CO-Liganden und Quecksilber bevorzugt eliminiert, in der anderen Phenyl-Gruppen. Die Aufstellung eines genauen Fragmentierungsschemas erscheint jedoch nicht sinnvoll, da auf Grund der hohen Temperatur am Einlaß (325°C) nicht unterschieden werden kann, ob die Fragmentierung durch Elektronenstoß oder thermisch induziert ist.

Tab. IV: Fragmentierungsreihe von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$,

(R = C₆H₅)

m/e ^x	Ion	Intensität ^x
838	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	12,6
700	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_5(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	6,3
832	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	4,2
804	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	6,3
776	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	2,1
727	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)(\text{RPCH}_3)^+$	2,1
650	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_3(\text{RPCH}_3)_2^+$	1,0
625	$\text{HgCo}(\text{CO})_2(\text{RPCH}_3)(\text{R}_2\text{P})^+$	2,1
546	$\text{Co}_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2^+$	5,3
502	$\text{Co}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)(\text{R}_2\text{P})^+$	1,0
78	C ₆ H ₆ ⁺	100,0
77	C ₆ H ₅ ⁺	63,0

x: bezogen auf 202_{Hg}

Röntgenstrukturstudien haben gezeigt, daß Verbindungen des Typs $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ im festen Zustand eine D_{3d}-Symmetrie^{26,27} besitzen. Das bedeutet, daß bei 7 die zwei Phosphinliganden die axialen Koordinationsstellen des Moleküls besetzen (Abb. 8).

Für 7 beobachtet man im IR-Spektrum im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen drei Absorptionen (A_{1g} , A_{2u} , E_u) um 2020, 1990 und 1940 cm⁻¹. Das Auftreten der eigentlich IR-verbotenen A_{1g} -Bande dürfte - wie bei 3 bereits ausführlich dargelegt - wiederum darauf zurückzuführen sein,

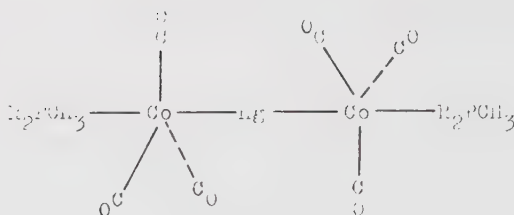


Abb. 8: Struktur von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (7)

daß R_2PCH_3 nicht als punktförmige Masse angenommen werden kann und so insgesamt eine Störung der Molekülsymmetrie vorliegt. Im Raman-Effekt findet man 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden (A_{1g} , E_g) bei 2019 und 1927 cm^{-1} .

Im langwelligen IR-Bereich konnten von den fünf IR-erlaubten $\delta(\text{CoCO})$ - (A_{2u} , 2 E_u) und $\nu(\text{CoC})$ -Banden (A_{2u} , E_u) insgesamt nur 2 Banden (Tab. V) beobachtet werden. Die Zuordnung erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Manning⁴². Ohne jeden Zweifel kann die im Raman-Spektrum um 439 cm^{-1} beobachtete Bande einer $\nu(\text{CoC})$ -Schwingung (E_g) zugeordnet werden. Die Bande um 220 cm^{-1} wird versuchsweise der $\nu(\text{CoP})$, die um 156 cm^{-1} der IR-aktiven $\nu(\text{CoHgCo})$ zugesprochen^{38,45}. Die IR-Daten von Manning⁴² konnten durch FIR- und Raman-Messungen komplettiert werden.

45) W. P. Griffith und A. J. Wickham, J. Chem. Soc. (A) 1969, 835.

Tab. V: Charakteristische IR- und Raman-Absorptionen
von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (7) in cm^{-1}

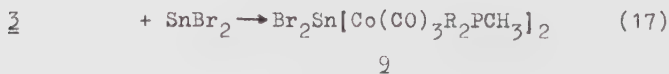
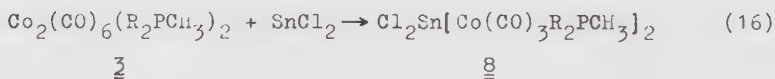
Spektrum		IR		Raman
Phase		fest ^x	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO})$	A_{1g}	2020 s-m	2020 s	2019 s
	A_{2u}	1990 m-st	1994 m-st	
	E_u	1940 sst, b	1950 sst	
	E_g			1927 ss
$\delta(\text{CoCO})$				570 s-m
	A_{2u}^{42}	553 st	555 st	
$\nu(\text{CoC})$	E_u	435 s-m	450 s ?	
	E_g			439 m
$\nu(\text{CoP})$				220 s ?
$\nu(\text{CongCo})$	A_{2u}	156 s-m		

Abkürzungen siehe Tab. I

II) Darstellung, Eigenschaften, IR-, FIR- und Raman-Spektren der Komplexe $X_2M[Co(CO)_3R_2PCH_3]_2$ ($M = Sn, Ge$; $X = Cl, Br$; $R = C_6H_5$)

Obwohl der Einschub von Zinn(II)halogeniden in Metall-Metall-Bindungen seit mehr als 10 Jahren bekannt ist^{6,46,47}, konnte erst kürzlich gezeigt werden, daß die Einschubreaktionen komplizierter sind als ursprünglich angenommen wurde^{48,49}.

Setzt man einen Überschuß von $SnCl_2$, $SnBr_2$ und $GeCl_2$, das als $CsGeCl_3$ verwendet wird, mit $Co_2(CO)_6(R_2PCH_3)_2$ ($R = C_6H_5$) 12 Stunden bei 60°C oder 3-8 Tage bei 20°C in THF um, so erhält man gelbes $Cl_2Sn[Co(CO)_3R_2PCH_3]_2$ (8), rotes $Br_2Sn[Co(CO)_3R_2PCH_3]_2$ (9) und oranges $Cl_2Ge[Co(CO)_3R_2PCH_3]_2$ (10) [Gl. (16)-(18)].



46) F. Bonati und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1964, 179.

47) D. J. Patmore und W. A. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).

48) P. Hackett und A. R. Manning, J. C. S. Dalton 1974, 2257.

49) P. F. Barrett, Can. J. Chem. 52, 3773 (1974).

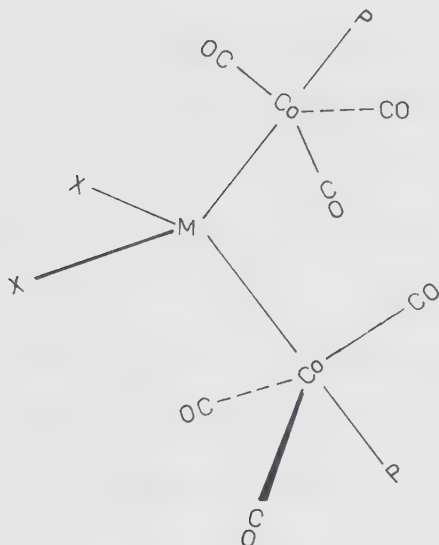
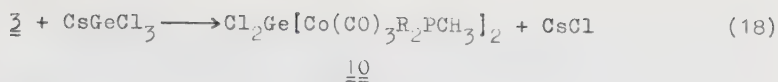


Abb. 9: Strukturvorschlag für $\text{X}_2\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$
 (M = Sn; X = Cl; 8; M = Sn, X = Br: 9; M = Ge,
 X = Cl: 10)

Die Komplexe 8, 9 und 10 sind unter Stickstoff wochenlang stabil. Relative Molekülmassenbestimmungen in Benzol, THF und CH_2Cl_2 beweisen den monomeren Charakter der Verbindungen. Für die Komplexe 8, 9 und 10 ist eine gewinkelte Co-M-Co-Bindung mit sp^3 -hybridisiertem Zentralatom M (M = Sn, Ge) anzunehmen. 10 kristallisiert wie die Analyse und das

^1H -NMR-Spektrum zeigen, mit einem halben Mol Kristallbenzol pro Formelgewicht (C_6H_6 des Liganden: $\delta = 7,79$ ppm; Kristall- C_6H_6 : $\delta = 7,58$ ppm). 8 wie IR-Spektrum und Analyse zeigen mit einem drittel Mol Kristallaceton.

Die Festkörper-IR-Spektren von 8, 9 und 10 enthalten jeweils 4-6 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. VI). Dementsprechend besitzen die drei Verbindungen im Festzustand C_s -Molekülsymmetrie. Es erscheint nicht außergewöhnlich, daß nicht immer alle 6 Banden beobachtet werden. Die breite und intensive Absorption bei ca. 1980 cm^{-1} überdeckt scheinbar einige Banden, wie das vielfach an der asymmetrischen Bandenkontur erkennbar ist. Die IR-Spektren der gelösten Verbindungen zeigen entsprechend den Erwartungen einer lokalen C_s -Symmetrie im wesentlichen 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2\text{ A}' + \text{A}''$). Die Intensitätsverhältnisse entsprechen den Erwartungen für eine meridionale Anordnung der 3 CO-Gruppen. Da um die (M-CO)-Bindung freie Drehbarkeit vorausgesetzt werden kann, verwundert es nicht, daß man insgesamt in den Lösungsspektren nur die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen einer $\text{MCo}(\text{CO})_3\text{P}$ -Einheit beobachtet. Anzahl und Intensitätsverhältnisse der Banden deuten darauf hin, daß die $\text{MCo}(\text{CO})_3\text{P}$ -Einheiten (M = Sn, Ge) nicht miteinander koppeln. Die Intensitätsverhältnisse können auch mit einer lokalen Pseudo- C_{3v} -Symmetrie in Einklang gebracht werden. ($\text{C}_{3v} \longrightarrow \text{C}_s$: $\text{A}_1 \longrightarrow \text{A}'$, $\text{E} \longrightarrow \text{A}' + \text{A}''$). Auf Grund der beobachteten Intensitäten können die Banden nach fallenden Frequenzen den Rassen A' , A'' , A' versuchsweise zugeordnet werden.

Tab. VI: Charakteristische IR- und Raman-Absorptionen von $X_2^{An} [Co(CO)_3H_2KHS]_2$ in cm^{-1}

Verbindunf	$\lambda: \mu$ SH_2 $\lambda = Cl$		$\lambda: \mu$ SH_2 $\lambda = Br$		$\lambda: \mu$ SH_2 $\lambda = Cl$	
Spektrum	IR		IR		IR	
Phase	IR		IR		IR	
$\nu(CO)$	rest ^x	$\nu(CO)$	rest ^x	$\nu(CO)$	rest ^x	$\nu(CO)$
	2070 ss	2047 s	2040 ss	2033 s-m	2032 m	2034 m
	2027 m-st	2024 s	2030 m		1990 Sch	
	1930 st-Sch		1980 Sch		1993 est-b	1991 est
	1979 rest	1974 s	1900 est	1937 est	1975 Sch	1961 Sch
	1900 Sch			1976 st-Sch		
$\delta(CoCO)$	1935 mSch		1918 m-st	1925 m	572 mSch	
	570 Sch		583 m	587 s	560 m-st	
$\nu(CoC)$	430 s-m ?		560 st	563 m		
$\nu(GeCl)$			540 m-st	545 sSch		
$\nu(SnCl)$	434 m-st				434 ss ?	
	245 mSch				343 s	
$\nu(CoP)$					320 m, b	
$\nu(SnBr)$						
$\nu(SnCo)$					201 m	

Abkürzungen siehe Tab. I

Im langwelligen Bereich der IR-Spektren von 8, 9 und 10 findet man als charakteristische Schwingungen die $\delta(\text{CoCO})$ und die $\nu(\text{MCl})$ ($M = \text{Sn}, \text{Ge}$). Da der Ligand lediglich im Bereich von $600\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ keine Banden besitzt, sind für 8 - 10 nur die $\delta(\text{CoCO})$ eindeutig zuzuordnen (Tab. VI). Für die MCl-Absorptionen findet man jeweils zwei Banden, die den $\nu_s(\text{MCl})$ und $\nu_{as}(\text{MCl})$ ($M = \text{Sn}, \text{Ge}$) zuzuschreiben sind⁵⁰.

Auf Grund eines vorliegenden Raman-Spektrums von 8 - wie Tab. VI zeigt, konnte von 9 und 10 auf Grund der intensiven Färbung und des schlechten Streuverhaltens kein Raman-Spektrum erhalten werden - kann die Bande um 440 cm^{-1} eindeutig einer $\nu(\text{CoC})$ zugeordnet werden. Die Bande um 141 cm^{-1} von 8 wird der $\nu(\text{SnCo})$ zugeordnet. Diese Zuordnung steht in Einklang mit den Ergebnissen von Griffith und Wickham⁴⁵. Im FIR-Spektrum von 9 findet man bei 203 cm^{-1} (Maximum) eine nach höheren Wellenzahlen verbreiterte, starke Absorption, die den $\nu(\text{SnBr})$ zugeordnet wird. Möglicherweise überdeckt sie die in diesem Bereich zu erwartenden $\nu(\text{CoP})$ -Banden.

50) J. R. Feraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York (1971), S. 135.

D) Reaktionen des Kationkomplexes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+\text{Y}^-$
($\text{Y} = [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

I) Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

1) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem Ammoniak

Durch Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) bei Raumtemperatur erhält man in einheitlicher Reaktion (s. später) als Hauptprodukt das CO-brückenfreie, braune $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11). Gelegentlich kristallisiert die Verbindung 11 in Ausbeuten von 0,2-0,5% (1-3mg) metallisch glänzend aus der Lösung aus. Die Synthese des zu erwartenden Kobaltcarbonyl-Komplexes $\text{Co}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3(\text{CONH}_2)$ gelang nicht.

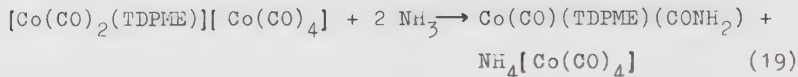
In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen und Ergebnisse von Ellermann und Behrens et al.⁵¹, D. J. Darensbourg et al.⁵² und R. J. Angelici et al.⁵³ interessant. Ellermann und Behrens et al. erhielten bei der Umsetzung des mit 4 vergleichbaren $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit

51) J. Ellermann, J. F. Schindler, H. Behrens und H. Schlenker, J. Organometal. Chem. **108**, 239 (1976).

52) D. J. Darensbourg und M. Y. Darensbourg, Inorg. Chem. **9**, 1691 (1970).

53) R. J. Angelici und L. J. Blacik, Inorg. Chem. **11**, 1754 (1972).

flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur den Carbamoylkomplex $\text{Co}(\text{CO})-(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$, das aus der ammoniakalischen Lösung ausfiel [Gl. (19)].



Werden die Komponenten der Gl. (19) auf 60°C erhitzt, ohne den Carbamoylkomplex vorher zu isolieren, so erhält man $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{TDPME})_2$ als Hauptprodukt, das $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ in der Zusammensetzung, aber nicht in der Struktur entspricht.

Darensbourg⁵² fand nun, daß bei sonst gleichen Bedingungen Carbonylverbindungen mit größerer CO-Kraftkonstante einem nucleophilen Angriff von NH_3 am C-Atom leichter zugänglich sind als solche mit kleineren Kraftkonstanten.

Diese Fakten konnte Angelici⁵³ für Reaktionen zwischen Metallcarbonyl-Komplexen und Aminen noch präzisieren:

- bei Kraftkonstanten kleiner 1600 N/m erfolgt keine Carbamoylkomplex-Bildung;
- bei Kraftkonstanten, die zwischen 1600 und 1720 N/m liegen, erfolgt eine Gleichgewichtsreaktion;
- bei Kraftkonstanten größer 1720 N/m ist quantitative Carbamoylkomplex-Bildung zu erwarten.

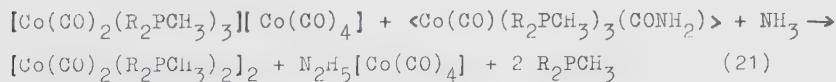
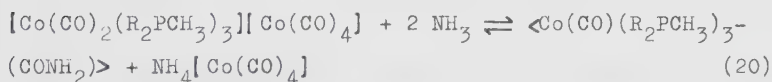
Diese Werte sind Richtwerte, von denen Ausnahmen möglich sind.

Berechnet man die CO-Kraftkonstanten für $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ nach Cotton-Kraihanzel⁵⁴, so ergeben sich folgende Werte:

$$f = 1593 \text{ N/m}; f_c = 43 \text{ N/m.}$$

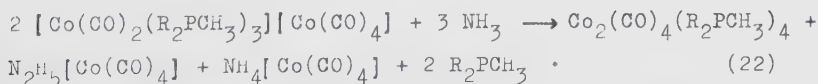
Es ist also zu erwarten, daß keine Carbamoylkomplex-Bildung erfolgt, oder wenn überhaupt, es nur zu einer Gleichgewichtsreaktion kommt.

Als Arbeitshypothese für die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und flüssigem NH_3 wird daher angenommen, daß der primär in Gleichgewichtskonzentrationen entstehende Carbamoylkomplex [Gl. (20)] sich mit noch nicht umgesetzten Ausgangsprodukt gemäß Gl. (21) umsetzt.



11

Die Gesamtgleichung lautet dann:

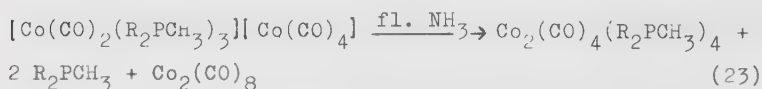


54) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem.

Soc. 84, 4432 (1962).

Der Nachweis der Bildung von $N_2H_5[Co(CO)_4]$ konnte nicht erbracht werden, da es wie $NH_4[Co(CO)_4]$ nur in flüssigem NH_3 stabil sein dürfte und somit bei Abwesenheit von NH_3 Zersetzung eintritt. R_2PCH_3 konnte im Gemisch mit $R_2P(O)CH_3$ durch Sublimation abgetrennt und massenspektroskopisch identifiziert werden.

Eine Bildung von $Co_2(CO)_4(R_2PCH_3)_4$ (11) durch Symportionierung [Gl. (23)] erscheint unwahrscheinlich, da das gebildete $Co_2(CO)_8$ mit NH_3 unter Valenzdispro-



portionierung gemäß Gl. (24) sofort weiterreagieren würde^{55,56}



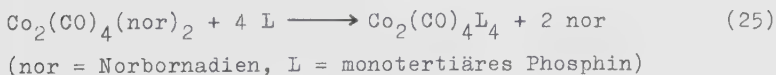
Die Gasanalyse liefert jedoch kein CO , und im Rückstand konnte kein $[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2$ gefunden werden.

55) W. Hieber, J. Sedlmeier und W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 (1953).

56) W. Hieber und H. Schulten, Z. Anorg. Allg. Chem. 232, 17 (1937).

Das braune $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11) ist in Aceton, Benzol, TnF , CH_2Cl_2 sowie aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Nur unmittelbar nach dem Abdampfen des NH_3 löst sich 11 schlecht bis mittelmäßig in Aceton bzw. Benzol, aus denen es beim Stehenlassen analysenrein anfällt.

Für eine Bestimmung der relativen Molekülmasse sowie ein einwandfreies Lösungsmittelspektrum war die Löslichkeit von 11 zu gering. Durch die Einwirkung von NH_3 auf die Disproportionierungsverbindung 4 ist es damit gelungen, eine Methode zur Darstellung von CO-brücken-freiem vierfachsubstituiertem Kobaltcarbonyl vom Typ $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$ (L = monotertiäres Phosphin) zu finden. Bisher gelang es in der Regel nur CO-verbrückte $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$ -Komplexe mit einzähnigen Phosphinliganden⁹ (L) nach der von H. Behrens et al.⁵⁷ entwickelten Methode der Verdrängung von organischen Liganden durch Phosphine herzustellen [Gl. (25)]



oder nach Klein und Karsch⁵⁸ durch Einwirkung von CO

57) H. Behrens und W. Aquila, Z. Anorg. Allg. Chem. 356, 8 (1967).

58) H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).

auf Kobaltphosphin-Komplexe [Gl. (26)] .



Das Festkörper-IR-Spektrum des amorphen 11 zeigt im Bereich endständiger (CO)-Valenzschwingungen IR-Absorptionen bei 2000, 1980, 1959 und 1915 cm^{-1} (Tab. VII). Die in äußerst geringer Ausbeute gelegentlich anfallenden Kristalle besitzen nur 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1957 und 1914 cm^{-1} (Tab. VII). Sie zeigen damit das gleiche IR-spektroskopische Verhalten wie $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PET}_3)_4$ ³⁸, das $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1970 und 1915 cm^{-1} aufweist. Für 11 wurden im Bereich der Brücken-CO-Valenzschwingungen (1850 - 1750 cm^{-1}) keine Absorptionen beobachtet. $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ kann damit die in Abb. 10 dargestellten Strukturmöglichkeiten einnehmen.

Zur Vereinfachung wurden in Abb. 10 die Strukturen (Symmetrie: C_1 oder C_s), bei denen die Phosphinliganden die axialen und äquatorialen Positionen an den zwei Kobaltatomen verschieden besetzen, weggelassen.

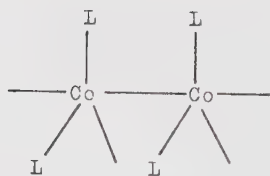
Wie Tab. VII und Abb. 10 zeigen, ist auf Grund der erhaltenen IR-Daten eine Entscheidung über die Struktur der vorliegenden Verbindung nicht möglich. Die Kristalle, die durch die Banden um 1957 und 1914 cm^{-1} charakterisiert sind, dürften Struktur C oder H besitzen (Tab. VII, Abb. 10), die amorphe Hauptmenge eine der restlichen Strukturmöglichkeiten. Es ist jedoch anzunehmen, daß 11 ein Isomerengemisch darstellt.

Tab. VII: Charakteristische Ik-Absorptionen von
 $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1}

	kristallin	amorph
Phase	fest	fest ^x
$\nu(\text{CO})$		2000 s-m
		1980 s-m
	1957 s	1959 sst
	1914 st	1915 sst
$\delta(\text{CoCO})$		565 m-st
		558 mSch]
		542 s-m
$\nu(\text{CoC})$		456 s-m ?
		442 ss

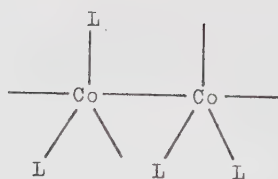
Abkürzungen siehe Tab. I

Die versuchsweise Zuordnung der $\delta(\text{CoCO})$ und $\nu(\text{CoC})$ kann
 Tab. VII entnommen werden.



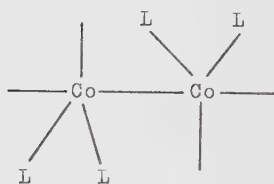
(A)

$$C_{2v}: 2 A_1 + 2 B_1$$



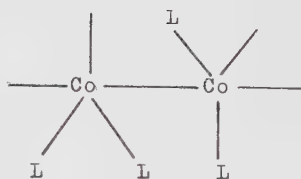
(B)

$$C_1: 4 A$$



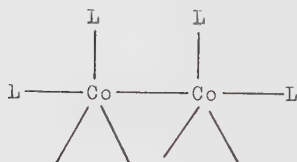
(C)

$$C_{2h}: 2 A_u$$



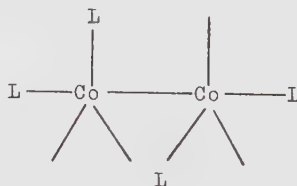
(D)

$$C_1: 4 A$$



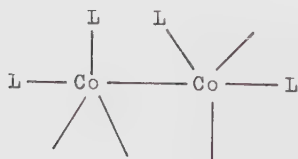
(E)

$$C_{2v}: A_1 + B_1 + B_2$$



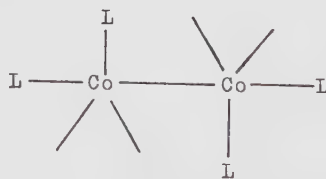
(F)

$$C_1: 4 A$$



(G)

$$C_1: 4 A$$



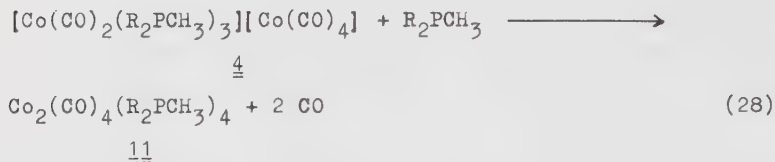
(H)

$$C_{2h}: 2 B_u$$

Abb. 10: Einige Strukturmöglichkeiten von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ sowie die dazugehörigen IR-aktiven $\nu(\text{CO})$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit R_2PCH_3 in den verschiedensten Molverhältnissen mit und ohne Lösungsmittel niemals $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ als alleiniges Reaktionsprodukt erhalten werden.

Erhitzt man jedoch 4 mit R_2PCH_3 bei $80-100^\circ\text{C}$ im Einschlußrohr, so erhält man nur $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11) als Reaktionsprodukt [Gl. (28)]. Bei Raumtemperatur (20°C) erfolgt keine Reaktion zwischen den Komponenten.



Die IR-Spektren der nach den Gleichungen (27) und (28) erhaltenen Verbindungen 4 und 11 decken sich im wesentlichen mit den IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$, die gemäß den Gleichungen (11) und (22) dargestellt werden.

Volumetrische Messungen des bei den Reaktionen entsprechend den Gleichungen (27) und (28) freigewordenen Kohlenmonoxids weisen auf teilweise Zersetzung der Reaktionskomponenten hin. Dies bestätigt Untersuchungen von Poiblanc³⁸, der feststellte, daß sich die vierfach-substituierten Verbindungen $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$ [$\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$] in der Hitze bzw. beim Erhitzen unter Rückfluß zersetzten.

Es stellt sich im Rahmen dieser Versuchsreihe die Frage, warum keine $[\text{Co}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Bildung auf

diesem Wege erfolgte?

Die Bildung von Komplexen $[\text{Co}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n][\text{Co}(\text{CO})_4]$ - durch Einwirkung von Phosphinbasen L auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - beruht auf der heterolytischen Spaltung der Co-Co-Bindung unter dem Einfluß einer steigenden Ladung an einem der Kobaltatome auf Grund der Substitution von CO durch L. Dabei hängt die Ligandenanzahl n, die in einem Kobalt(+I)kation zu finden ist, von der Natur des Liganden ab; speziell von seiner "Härte".

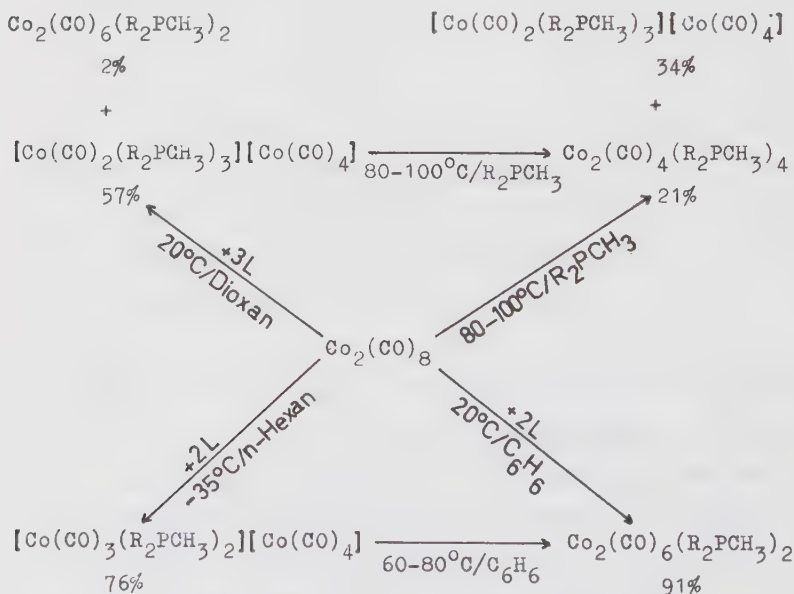
Diphenylmethylphosphin ist eine zuwenig weiche Base, um mehr als drei Koordinationsstellen im Kobalt(+I)kation zu besetzen. Der Normalfall ist bei monotertiären Phosphinen sowieso nur $n = 2$. Es ist deshalb verständlich, daß beim Erhitzen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in R_2PCH_3 keine Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ erfolgt, sondern unter Verlust von CO und der Aufnahme von R_2PCH_3 die Reaktion zu einer dinuklearen Form erfolgt, in der sich die zwei Co-Atome die Phosphinliganden teilen.

Zusammenfassend kann man über die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und R_2PCH_3 folgendes sagen (Abb. 11):

- 1) Läßt man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einer stöchiometrischen Menge R_2PCH_3 (1:2) unterhalb -35°C reagieren, so bildet sich $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$; erfolgt der Zusatz von R_2PCH_3 bei Raumtemperatur und höher, so erhält man das Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$.
- 2) Versetzt man Dikobaltoctacarbonyl mit Diphenylmethylphosphin bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:3, so

entsteht ein Komplex des bisher mit monotertiären Phosphinen kaum bekannten Typs $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$. Das Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ bildet sich als Nebenbestandteil.

- 3) $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ lagert sich beim Erwärmen in Benzol, Dioxan und n-Hexan unter CO-Eliminierung zu $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$; $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Diphenylmethylphosphin zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ um. Eine direkte Synthese von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und R_2PCH_3 war nicht möglich.



(L = R_2PCH_3 ; R = C_6H_5 ; Ausbeuten beziehen sich auf die Diagonalumsetzungen)

Abb. 11: Mögliche Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit R_2PCH_3 .

II) Darstellung, Eigenschaften, IR-, FIR- und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{NCO}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

In letzter Zeit wurde von mehreren Arbeitskreisen über Darstellung und Eigenschaften von trigonal-bipyramidalen Kobalt(+I)-Komplexen des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}$ mit den Phosphinliganden $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{PC}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{X} = \text{Halogen bzw. Pseudohalogen}$ berichtet^{23,61-66}. Die Darstellung erfolgte durch die verschiedensten Methoden.

Eine neue Methode zur Darstellung trigonal-bipyramidaler Komplexe der generellen Formel $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$ wurde in der UV-Bestrahlung acetonischer Lösungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{BR}_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in Gegenwart der suspendierten Salze MX ($\text{M} = \text{K}; \text{X} = \text{J}^-, \text{OCN}^-$) gefunden. Versuche einen analogen N_3 -Komplex zu synthetisieren, blieben erfolglos.

-
- 61) M. Bressan, B. Corain, P. Rigo und A. Turco, Inorg. Chem. 9, 1733 (1970).
- 62) G. Pregaglia, A. Andreetta und R. Ugo, Chim. Ind. [Milan] 50, 1332 (1968).
- 63) A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. 93, 542 (1963).
- 64) W. Hieber und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).
- 65) J. Bercaw, G. Guastella und J. Halpern, Chem. Commun. 1971, 1594.
- 66) R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5138 (1964).

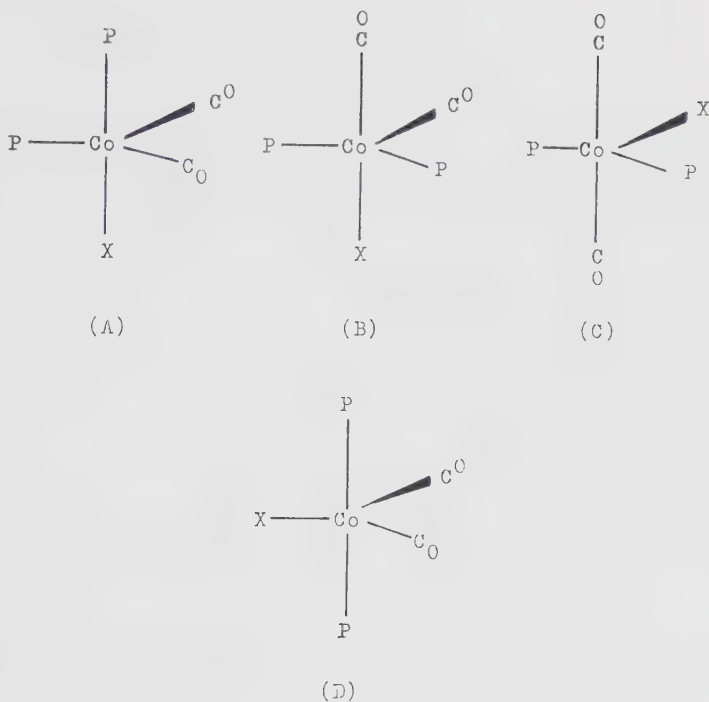
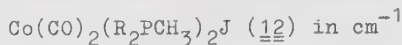


Abb. 12: Strukturmöglichkeiten von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$
 ($\text{X} = \text{J}, \text{NCO}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Das IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{J}$ zeigt wie erwartet 2 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen um 1980 und 1920 cm^{-1} (Tab. VIII). Weitere Aussagen über die verschiedenen möglichen Strukturen (Abb. 12) auf Grund des IR-Spektrums sind nur durch eine Intensitätsbetrachtung der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden sowie eine Berechnung des Winkels, den

die beiden CO-Oszillatoren einschließen, möglich.

Tab. VIII: Charakteristische Schwingungsbanden von



Spektrum		IR		CO-Kraftkonstanten in N/m
Phase		fest ^x	CH ₂ Cl ₂	
ν(CO)	A ₁	1978 m-st	1986 m	f = 1544,09; f _c = 49,76;
	B ₂	1910 sst	1923 st	
		1882 mSch		
δ(CoCO)		565 m	565 s-m	
		546 m	549 s-m	
ν(CoC)		468 s ?		
		440 s ?		

Abkürzungen siehe Tab. I

Nach der "Methode der graphischen Separation" ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 1:3,23. Damit errechnet sich ein Winkel θ zwischen den CO-Oszillatoren von $121,8^\circ$ ^{39,40}. Sitzen die beiden CO-Liganden in der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide, so wäre der theoretische Wert für das Intensitätsverhältnis der 2 $\nu(\text{CO})$ 1:3 und für den Winkel θ 120° .

Damit weisen die Ergebnisse der ³¹P-NMR-Messung sowie die Aussagen, die aus dem IR-Spektrum gewonnen werden können, auf das Strukturmodell D (Punktgruppe C_{2v}) (Abb. 12) als wahrscheinlichste Struktur für 12 hin.

Auf dieser Basis wurden die COTTON-KRAIHNZEL-CO-Kraft-

konstanten⁵⁴ für 12 berechnet (Tab VIII).

Im langwelligen Bereich sind die $\delta(\text{CoCO})$ und die $\nu(\text{CoC})$ versuchsweise zugeordnet worden (Tab. VIII).

$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{POCH}_3)_2\text{NCO}$ (13) ist nach Bestimmungen der relativen Molekülmasse in Benzol ebenfalls monomer zu formulieren und zeigt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie 12. Jedoch ist es viel luftempfindlicher als 12.

Lage und Intensität der (CO)-Valenzschwingungsbanden sowie die nach Cotton-Kraihanzel⁵⁴ berechneten CO-Kraftkonstanten sind in Tab. IX zusammengestellt. Da die IR-Spektren von 12 und 13 im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sehr ähnlich sind, wird für 13 ebenfalls eine Struktur mit der Punktsymmetrie C_{2v} angenommen (Abb. 12, Strukturmodell D).

Im Festkörper-IR-Spektrum von 13 erscheint im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Banden die A_1 -Schwingung als scharfe Absorption bei 1974 cm^{-1} mit mittlerer bis starker Intensität. Die B_2 -Bande liegt 64 cm^{-1} tiefer. Sie ist deutlich verbreitert, von sehr starker Intensität und besitzt eine nach niedrigen Wellenzahlen auslaufende Flanke.

Die Isocyanato-dicarbonyl-kobalt(+I)-Verbindung 13 zeigt die für N-koordinierte NCO-Gruppen charakteristischen Banden⁶⁷ [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$: 2223 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$: 1315 cm^{-1} ; $\delta, \gamma(\text{NCO})$: 609 bzw. 596 cm^{-1}].

67) J. Ellermann und W. Uller, Chem. Ber. 103, 3932 (1970).

Tab. IX: Charakteristische IR-Absorptionen von Co(CO)_2^-
 $(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{NCO}$ (13) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1}

Phase		fest ^x	CH ₂ Cl ₂	CO-Kraftkon- stanten in N/m
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$		2223 sst	2232 m-st	$f = 1545,7; f_{\text{c}} = 51;$
$\nu(\text{CO})$	A ₁	1974 m-st	1988 m	
	B ₂	1910 sst	1923 sst	
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$		1315 m		
$\delta, \gamma(\text{NCO})$		609 s		
		596 s		
$\delta(\text{CoCO})$		560 mSch	553 s-m, b	
		550 m-stSch		
		545 m-st		
$\nu(\text{CoC})$		477 s-m	480 s	
		439 s-m		

Abkürzungen siehe Tab. I

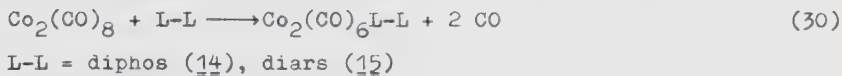
Das freie NCO^- -Ion zeigt entsprechende Banden bei 2165 cm^{-1} und 1255 cm^{-1} . Bei einer O-Koordination sollte die $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ nach höheren Wellenzahlen, die $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ dagegen nach niederen verschoben sein. Bei einer Koordination über das N-Atom sind beide Banden nach höheren Wellenzahlen verschoben⁶⁸.

68) A. H. Norbury und A. J. P. Sinha, Inorg. Nuclear. Chem. Letters 3, 355 (1967).

E) Beiträge zum komplexchemischen Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$

I) Synthese, Eigenschaften, Massen- und Schwingungsspektren von CO-brückenfreiem $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{ER}_2)$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)⁶⁹

Setzt man Dikobaltoctacarbonyl sowohl mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [abgekürzt: diphos] als auch mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [abgekürzt: diars] in direkter Reaktion [Gl. (30)] um, so bilden sich die lange gesuchten, CO-brückenfreien Substitutionsprodukte 14 und 15.



Zu diesem Zweck werden die Komponenten im Molverhältnis 1:1 in Benzol (unpolares Solvens!) zwischen 5 und 20°C umgesetzt. Nach den bisherigen Erfahrungen ist es sehr wesentlich, daß die beiden Liganden frisch bereitet, d. h. nicht gealtert sind, und keine Spuren phosphinoxid- bzw. arsinoxidhaltiger Anteile enthalten. Andernfalls beobachtet man vorwiegend eine Valenzdisproportionierung entsprechend Gl. (4) und ein Teil des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bleibt entweder unumgesetzt zurück oder geht in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ über.

69) J. Ellermann und N. Geheeb, Z. Naturforsch. 30b, 566 (1975).

Das von uns gemäß Gl. (30) dargestellte, CO-brückenfreie $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars ist zu dem von Manning et al.¹⁸ entsprechend Gl. (6) synthetisierten, CO-verbrückten $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars strukturisomer. Letzteres liegt in Hexan-Lösung hauptsächlich als 1.1'-Isomeres [Abb. 13, (E)] vor und befindet sich mit geringeren Mengen des 2.2'-Isomeren [Abb. 13, (F)] im tautomeren Gleichgewicht¹⁸.

Die in direkter Reaktion [Gl. (30)] erhaltenen Verbindungen 14 und 15 erweisen sich auf Grund von relativen Molekülmassenbestimmungen in CH_2Cl_2 bzw. Benzol als monomer. Beide Verbindungen fallen CO-brückenfrei an. Dies folgt aus den IR-Spektren (Abb. 14 und 15), die im Bereich der Brücken-CO-Valenzschwingungen ($1850 - 1750 \text{ cm}^{-1}$) keine Absorptionen aufweisen. Im Schwingungsbereich endständiger CO-Gruppen ($2100 - 1900 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet man im wesentlichen nur drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Abb. 14 und 15; Tab. X), d. h. in jedem Falle weniger als man für die möglichen CO-brückenfreien Strukturen A-D (Abb. 13) auf Grund von Molekülsymmetriebetrachtungen [A: C_2 , B: C_{2v} , C: C_s , D: C_s] erwarten sollte. Die Strukturen C und D erscheinen wenig wahrscheinlich, da es auf Grund aller bisherigen Erfahrungen bei einer derartigen Anordnung der P- und As-Liganden zu einer Valenzdisproportionierung unter Eliminierung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ kommen sollte. Auch sollten im IR- und Raman-Spektrum bei Vorliegen einer unsubstituierten, kovalentgebundenen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Einheit $\nu(\text{CO})$ -Banden mittlerer bis starker Intensität

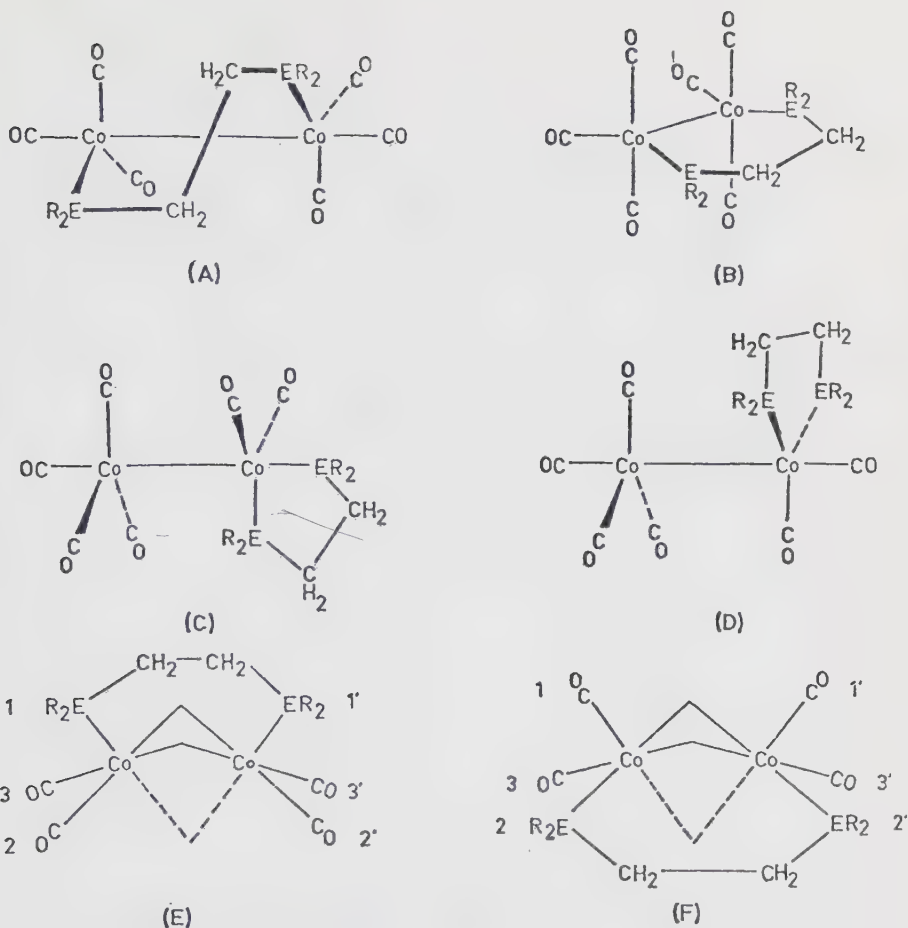


Abb. 13: Strukturmöglichkeiten für $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{R}_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{ER}_2$
 (E = P, As; R = C_6H_5); die Brücken-CO-Gruppen
 wurden bei den Strukturen E und F weggelassen.

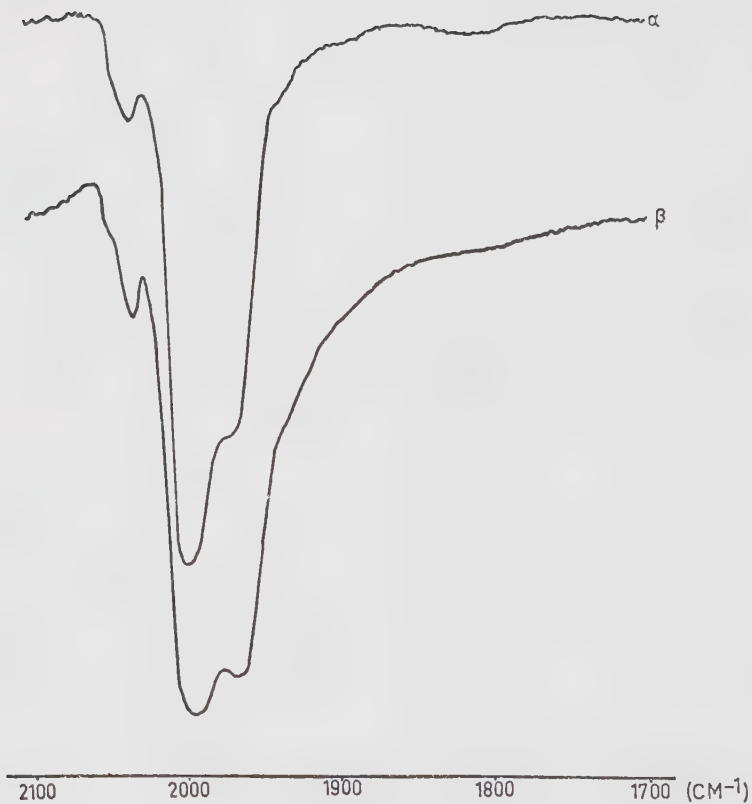


Abb. 14: IR-Spektrum der Verbindung 14 im Bereich von 2100-1700 cm^{-1} ; α : 14 gelöst in CH_2Cl_2 ; β : 14 fest in KBr.

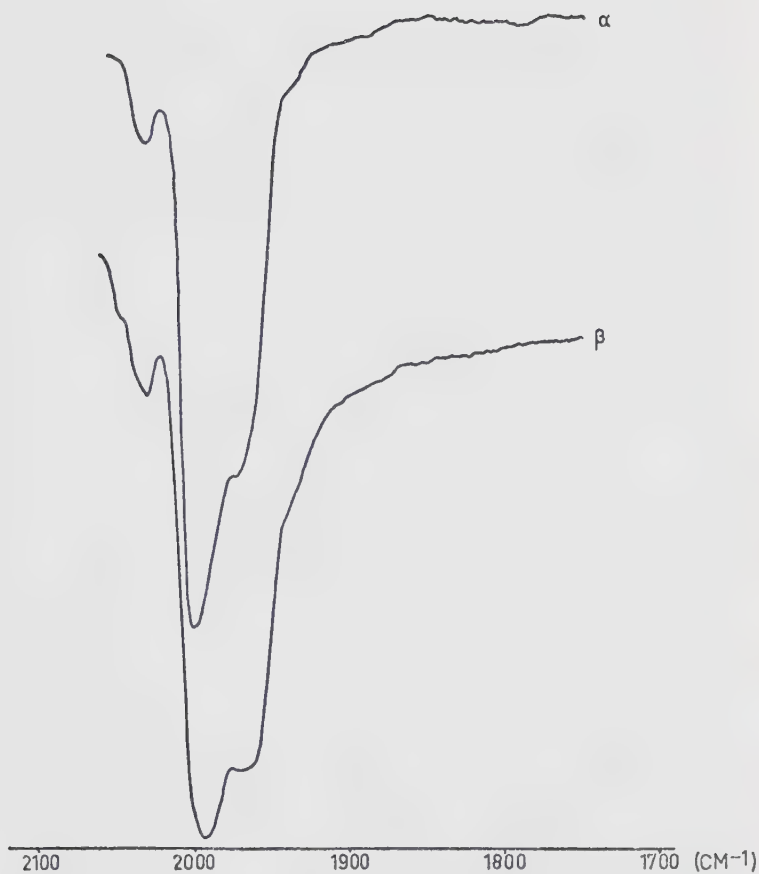


Abb. 15: IR-Spektrum der Verbindung 15 im Bereich von
2100 - 1700 cm^{-1} ; α : 15 gelöst in CH_2Cl_2 ;
 β : 15 fest in KBr.

Tab. X: Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{Co}_2(\text{OO})_6\text{L-L}$ [L-L: diphos, diars] in cm^{-1}

L-L Spektrum	diphos <u>14</u>		diars <u>15</u>	
	IR	Co_2O_2	IR	Raman
$\nu(\text{OO})$	$\nu(\text{OO})^x$			fest ^{xx}
	2050 ssSch]			2059 ssSch]
	2035 s-m]	2037 s-m]	2032 s-m]	2031 s]
	1998 sst]	2001 sst]	2000 sst]	1980 m-st, b]
$\delta(\text{OOO})$	1970 stSch]	1975 stSch]	1975 stSch]	
	570 m-stSch]			569 s-m]
	558 st]			
	525 sst]			520 s-m]
$\nu(\text{OO})$				498 m]
				466 sst]
	423 s-m]			426 sst]
				408 s-mSch]
$\nu(\text{OOs})$?				251 m-st]
$\nu(\text{OOO})$?	190 m, b]			

Abkürzungen siehe Tab. I

zwischen 2100 und 2070 cm^{-1} auftreten^{1,2,6,33,47,70}.

Wie aus Abb. 14 bzw. 15 und Tab. X ersichtlich, ist das jedoch nicht der Fall. Demgemäß dürften $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -diphos und $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars die Struktur A oder B besitzen. Zwischen beiden Strukturen kann wegen der niedrigen Molekülsymmetrie (C_2 bzw. C_{2v}) schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden, zumal an Stelle der zu erwartenden 5-6 Absorptionen insgesamt nur 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet werden. Anzahl und Intensitätsverhältnisse der $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen den Erwartungen für isolierte, nicht miteinander koppelnde $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten mit lokaler C_s -Symmetrie.

Im langwelligen Schwingungsbereich (unterhalb 600 cm^{-1}) können die Zuordnungen zu den $\delta(\text{CoCO})$ - und $\nu(\text{CoC})$ -Schwingungen als sicher angesehen werden. Dies gilt speziell für die $\nu(\text{CoC})$ -Banden, die zu den intensivsten Linien des Raman-Spektrums gehören und so zweifelsfrei erkannt werden können. Sie sind ähnlich sicher zuzuordnen wie die $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum. Begünstigt wird der Umstand noch durch die Tatsache, daß diphos und diars im Raman-Spektrum zwischen 600 und 400 cm^{-1} nur wenige, meist sehr intensitätsschwache Banden (vorwiegend Deformationsschwingungen!) aufweisen. Wie aus Tab. X ersichtlich, war es jedoch nicht immer möglich, von allen

70) R. J. Ziegler, J. M. Burlant, S. E. Hayes und V. M. Risen, Inorg. Chem. 11, 703 (1972).

Verbindungen Raman-Spektren zu erhalten. Dies gilt insbesondere für Lösungen, die sich allgemein im Laser-Strahl, auch bei geringer Leistung, unter CO-Eliminierung zersetzen. Die $\delta(\text{CoCO})$ -Banden sind erwartungsgemäß im Raman-Effekt intensitätsschwach und können daher besser im IR-Spektrum (größere Intensität, keine Ligandenabsorptionen zwischen $600\text{--}510\text{ cm}^{-1}$) aufgefunden werden.

Die Banden zwischen $300\text{ und }250\text{ cm}^{-1}$ werden versuchsweise den $\nu(\text{CoP})$ bzw. $\nu(\text{CoAs})$ zugeordnet. Man beobachtet den zu erwartenden Frequenzgang. Die getroffenen Zuordnungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren³⁸. Die Metall-Arsen-Valenzschwingungsbanden sind im Raman-Effekt erwartungsgemäß intensitätsstärker als die $\nu(\text{MP})$ -Linien ($\text{M} = \text{Metall}$)⁷¹.

Das Massenspektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos (14) ist in Tab. XI zusammengestellt. Die höchste beobachtete Masse entspricht dem $[\text{Molekül-CO}]^+$ -Ion. Weiterhin beobachtet man das $[\text{Molekül-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ -Ion. Die Fragmentierung von 14 ist besonders deshalb interessant, da nicht - wie allgemein üblich - erst sukzessive alle CO-Gruppen und dann Phenyl- und Phosphingruppen abgespalten werden, sondern eine gemischte Eliminierung von CO-, Phenyl- und Phosphingruppen stattfindet. Von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars (15), das nicht unzerlegt verdampft werden konnte, war kein eindeutig inter-

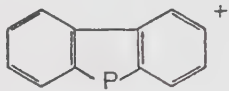
71) J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 117 (1975).

pretierbares Massenspektrum zu erhalten.

Tab. XI: Massenspektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ (14)

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{Co}_2(\text{CO})_5[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2]^+$	656	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{PR}^+$	579	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{PR}^+$	551	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{PR}^+$	523	1
$\text{Co}_2\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2^+$	516	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{PR}^+$	495	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{PR}^+$	467	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR})_2^+$	446	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}^+$	422	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR})_2^+$	390	<1
$\text{Co}_2\text{C}_2\text{H}_2(\text{PR})_2^+$	360	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}^+$	338	1
$\text{Co}_2(\text{PR})_2^+$	334	1
CoPR_3^+	321	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2\text{H}_4^+$	314	<1
$\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4^+$	286	<1
$\text{HCo}(\text{PRH}_2)_2^+$	280	6
$\text{Co}(\text{PRH})\text{PRH}_2^+$	278	3
PR_3H^+	263	62
PR_3^+	262	10
$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_4^+$	258	2
CoPR_2^+	244	1

Fortsetzung von Tab. XI

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4^+$	230	3
Co_2PR^+	226	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4^+$	202	2
PR_2^+	185	11
	183	100
CoPR^+	167	23
$\text{Co}(\text{CO})_2^+$ bzw. $\text{Co}(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_4^+$	115	27
$\text{Co}(\text{CO})^+$ bzw. CoC_2H_4^+	87	11

In diesem Zusammenhang sei auf die große Giftigkeit von $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (15) $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diars}]$ hingewiesen. Der Umgang mit dieser Verbindung führt auch bei Arbeiten unter gutziehenden Abzügen nachweislich zu Arsenvergiftungen. Aus diesem Grunde wurden mit 15 keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt. Nachdem die bisher bekannt gewordenen Komplexe vom Typ $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L-L}$ (L-L: ditertiäres Phosphin, Arsin, Stibin) alle CO-verbrückt waren^{18,72-74}, interessierte eine

72) J. P. Crow und W. R. Cullen, Inorg. Chem. 10, 2165 (1971).

73) T. Fukumoto, J. Matsumura und R. Okawara, J. Organometal. Chem. 69, 437 (1974).

74) L. S. Chia und W. R. Cullen, Inorg. Chem. 14, 482 (1975).

Röntgenstrukturanalyse der hier beschriebenen CO-brückenfreien Verbindungen 14 und 15. Zu diesem Zweck wurde versucht von 14 aus einer Benzol/Petroläther-Lösung bzw. aus der Mutterlauge der Reaktion (30) Kristalle zu züchten. Nach 3 - 6 Wochen erhält man in erster Linie aus der Mutterlauge in Ausbeuten um 0,5 - 1% rotbraune Blättchen, die sich auf Grund einer kürzlich fertiggestellten Röntgenstrukturanalyse⁷⁵ als $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) erwiesen und ursprünglich als CO-verbrücktes Isomeres $(\mu\text{-CO})_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{diphos}$ ⁶⁹ zu dem brückenfreien $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ 14 angesprochen wurden. Das bedeutet, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ zumindest in dem Ansatz, der für die Kristallzüchtungsversuche diente, in geringem Umfang mit $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ verunreinigt war. Auf die bisher unbekannte Bildung von $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ bei der Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird später eingegangen. Bemerkenswert erscheint, daß die in $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ enthaltene Verunreinigung aus $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ so gering war, daß sie weder massen- noch schwingungsspektroskopisch $[\nu(\text{NH})]$ erkennbar war. Leider kann analytisch, was die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte anbelangt, zwischen 14 und 16 innerhalb der Analysenfehlergrenzen praktisch nicht unterschieden werden.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$:	Ber. C 56,14	H 3,54	N 0,00
	Gef. C 55,76	H 3,25	N 0,00
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2 \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$:	Ber. C 55,80	H 3,41	N 1,97
	Gef. C 55,46 ^{x)}	H 3,63 ^{x)}	N 0,37 ^{x)}

^{x)} C-, H-, N-Analysenwerte der röntgenographisch unter-

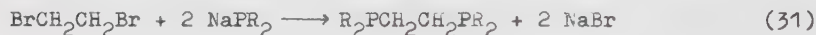
75) G. Zoubek, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1976).

suchten Kristalle.

Dem deutlich niederen N-Wert wurde der Charakter eines fehlerhaften Blindwertes bei der C-, H-, N-Analyse beigemessen.

Auf Grund dieser Fakten wurde 16 bis zur Erstellung der Röntgenstrukturanalyse für ein CO-verbrücktes Isomeres zu $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ (14) gehalten⁶⁹.

Auf Grund des Ergebnisses der Röntgenstruktur muß gefolgert werden, daß bei der Synthese von 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan⁷⁶ [Gl. (31)] in flüssigem



Ammoniak durch Umsetzung von 1.2-Dibromäthan mit Natriumdiphenylphosphid überraschenderweise Bis(diphenylphosphino)amin $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ in kleinen Anteilen mitgebildet wird. Dies wird von Hewertson et al.⁷⁶ nicht angegeben.

Gestützt auf die Arbeiten von J. Ellermann et al.⁷⁷, H. Nöth et al.⁷⁸ und O. Schmitz-Du Mont et al.⁷⁹ wird

76) W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. [London] 1962, 1490.

77) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 28b, 310 (1973).

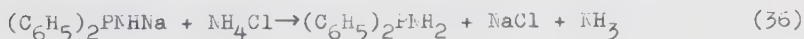
78) H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 225 (1967).

79) O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967).

als Arbeitshypothese für diese Nebenreaktion angenommen, daß unter Eliminierung von Äthylen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ mit NaPR_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) Diphenylbromphosphin R_2PBr bildet, das dann mit NaNH_2 *) zu R_2PNH_2 weiterreagiert. Bereits beim Erhitzen unter 100°C - bei der Synthese von 1.2-Bis-(diphenylphosphino)äthan wird längere Zeit in THF unter Rückfluß erhitzt - bildet sich aus Diphenylphosphinoamin R_2PNH_2 unter NH_3 -Abspaltung $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ [Gl. (32) - (34)].



Arbeitet man bei der Darstellung von $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ im Eintopfverfahren⁷⁶, d. h. wird R_2PH nicht isoliert, so gibt es eine weitere Möglichkeit für die Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}_2$ [Gl. (35) - (36)].



*) Es kann bei der Synthese von $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsprechend $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 2 \text{Na} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{fl. NH}_3} \text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{NaNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ gebildet werden.

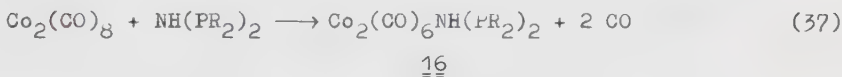
Beim Erhitzen unter Rückfluß in THF bildet sich dann wiederum gemäß Gl. (34) Bis(diphenylphosphino)amin. Dies ist die Methode von O. Schmitz-Du Mont⁷⁹ zur Darstellung von $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$, jedoch verwendet dieser KNH_2 an Stelle von NaNH_2 .

Es muß deshalb angenommen werden, daß bei der Darstellung von $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ in flüssigem Ammoniak $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ in geringer Menge mitgebildet wird. Versuche haben ergeben, daß $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ die Reaktion zwischen $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gemäß Gl. (30) nicht behindert, d. h. nicht zur Valenzdisproportionierung führt.

Nach Kenntnis dieser Umstände wurde durch Umkristallisieren aus Äthanol und Cyclohexan $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ -freies $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ und mit diesem absolut reines $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -diphos dargestellt (analytisch ließ sich kein Stickstoff nachweisen), das die in Abb. 14 und Tab. X wiedergegebenen Schwingungsspektren zeigt.

II) Der CO-verbrückte Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.
 $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$

Nach Fertigstellung der Röntgenstrukturanalyse wurde $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ gezielt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und dem Liganden $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), der nach der Methode von H. Nöth⁷⁸ dargestellt wurde, synthetisiert. Dazu wurden $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ (Molverhältnis 1:1) und Benzol mit flüssiger Luft eingefroren. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch im Vakuum auf $5-20^\circ\text{C}$ erwärmen [Gl. (37)].



Aus der benzolischen Reaktionslösung fällt innerhalb von 12 Stunden 16 kristallin aus. Analyse und IR-Spektren zeigen, daß die so gewonnene Verbindung mit den röntgenographisch untersuchten Kristallen identisch ist. Das gute Kristallisationsvermögen von 16 erklärt, warum das in 14 als Verunreinigung in Spuren enthaltene 16 bei Umkristallisierungsversuchen bevorzugt auskristallisiert.

Das Festkörper-IR-Spektrum von 16 zeigt im wesentlichen 4 starke $\nu(\text{CO})$ -Banden endständiger Carbonylgruppen und 3 mittel bis starke CO-Brücken-Valenzschwingungen (Tab. XII, Abb. 16). Auf Grund der Symmetrie der Einheitszelle ($P\bar{1}$ bzw. C_1^1) sollte für die Festkörperspektren von 16 das Alternativverbot gelten, d. h. die IR-aktiven Banden gehören zur Rasse A_u , die Raman-aktiven zur Rasse A_g .

Tab. XII: Charakteristische Schwingungsbanden von
 $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] (\underline{16})$ in cm^{-1}

Spektrum	IR		Raman
Phase	rest ^x	CH_2Cl_2	rest ^{xx}
$\nu(\text{NH})$	3295 s-m	3320 s	
$\nu(\text{CO})$	2045 st	2055 m-st	
	2005 stSch	2022 st	
	1993 sst	1993 sst	
	1980 st		1975 m
	1965 Sch		1966 m
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1811 m-st	1828 s-m	
	1801 st	1799 m	
	1767 s-mSch		
$\delta_{\text{as}}(\text{HNP})$	1246 m	1245 s	
$\delta_{\text{s}}(\text{HNP})$	892 m	890 s	
$\delta(\text{Co}-\text{C}=\text{O}) ?$	633 m	633 s	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2) ?$		603 s	
$\delta(\text{CoCO})$	590 m	594 s-m	575 s
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	558 s-m		
$\delta(\text{CoCO})$	541 m-st	543 s	
	531 st		
$\nu(\text{CoC})$	448 s		452 s
	432 s		428 m-st
	412 m-st	412 s	
$\nu(\text{Co}-\text{C}=\text{O}) ?$	332 s		331 s
$\nu(\text{CoF}) ?$	283 s-m		272 s-m
$\nu(\text{CoCo})$			195 s-m

Abkürzungen siehe Tab. I

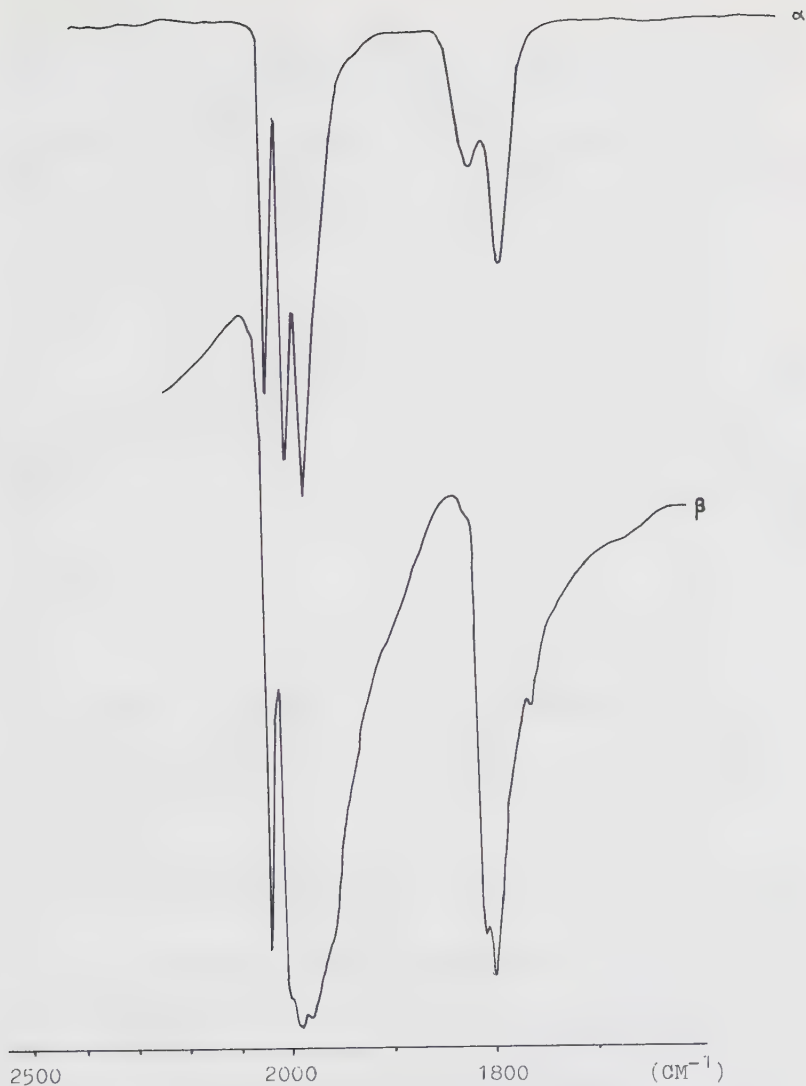
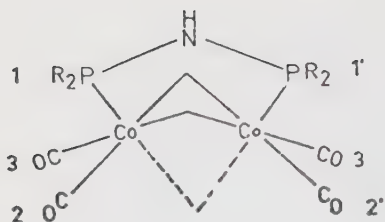
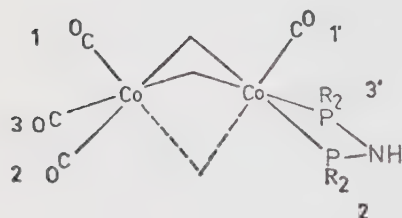


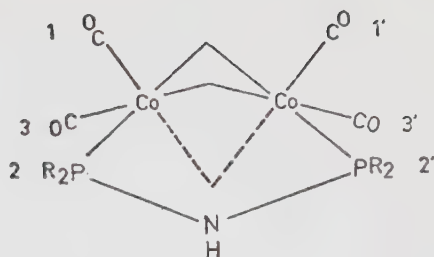
Abb. 16: IR-Spektrum der Verbindung 16 im Bereich von 2100 - 1700 cm^{-1} ; α : 16 gelöst in CH_2Cl_2 ; β : 16 fest in KBr.



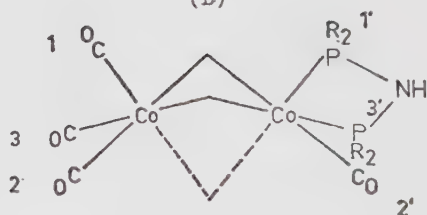
(A)



(B)



(C)



(D)

Abb. 17: Strukturmöglichkeiten für $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{R}_2\text{PNHPR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$); die Brücken-CO-Gruppen wurden bei den Strukturen A, B, C und D weggelassen.

Durch das Verpressen der Substanz in KBr werden diese Bedingungen jedoch nicht streng erfüllt.

Aus Gründen, die von Cullen et al. für ähnliche CO-verbrückte Komplexe eingehend dargelegt wurden^{72,74}

lassen die Schwingungsspektren für 16 die Struktur eines 1.1'- bzw. 2'.3'-Isomeres (Abb. 17 A bzw. C) am wahrscheinlichsten erscheinen. Die geringe Wellenzahldifferenz von 10 cm^{-1} zwischen den beiden Brücken-CO-Valenzabsorptionen (Tab. XII) deutet nämlich darauf

hin, daß die beiden Brücken-CO-Gruppen gleiche Umgebung haben müssen. Bei der theoretisch ebenfalls möglichen Struktur B (Abb. 17) besitzen die Brücken-CO-Gruppen dagegen unterschiedliche Umgebung. Für eine solche Struktur B sind bei den $\nu(\text{>C=O})$ -Banden Wellenzahldifferenzen von ca. 50 cm^{-1} zu erwarten, wie dies am Beispiel von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{ffars}$ [ffars = 1.2-Bis(dimethylarsino)tetrafluorocyclobuten] aufgezeigt wurde⁷².

$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{ffars}$ besitzt auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse die Struktur B⁸⁰. Die Röntgenstrukturanalyse von 16 zeigt, daß von den IR-spektroskopisch möglichen Strukturen (Abb. 17 A, B bzw. C) die Struktur B die richtige ist.

Das IR-Spektrum der in CH_2Cl_2 gelösten Substanz zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nur noch 3 Absorptionen (Tab. XII) und zwischen den beiden Brücken-CO-Valenzbanden eine Wellenzahldifferenz von ca. 30 cm^{-1} . Es ist daher nicht sicher, ob die Festkörperstruktur auch in Lösung erhalten bleibt. Vermutlich lagert sich das in der Struktur B (Abb. 17) vorliegende 16 in Lösung in das 1'.3'-Isomere D (Abb. 17) um. Die Wellenzahldifferenz von 30 cm^{-1} (Tab. XII) bei den $\nu(\text{>C=O})$ -Banden kann mit einem solchen Strukturvorschlag⁷⁴ (eine Brücken-CO-Gruppe trans zu zwei endständigen CO-Gruppen; die andere Brücken-CO-Gruppe trans zu einer endständigen CO-Gruppe und einer tertiären Phosphingruppe) in Einklang gebracht werden.

80) J. P. Crow, W. R. Cullen, W. Harrison und J. Trotter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6339 (1970).

von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (16), das nicht unzersetzt verdampft werden konnte, war kein eindeutig interpretierbares Massenspektrum zu erhalten. Das Massenspektrum lieferte lediglich einige Hinweise auf den Liganden. Der höchste einigermaßen sicher zuzuordnende Peak dürfte dem $\text{NH}(\text{PR}_2)_2\text{Co}^+$ -Ion ($m/e = 444$) zuzusprechen sein. Das Molekulation des Liganden: $\text{NH}(\text{PR}_2)_2^{77}$, von dem 2 Fragmentationen von sehr schwacher und schwacher Intensität bei $m/e = 306$ (PR-NH-PR^+) und bei $m/e = 227$ (HNPR_3^+) zu beobachten sind, erscheint bei $m/e = 385$ nur mit sehr schwacher Intensität. Ferner liefert das Massenspektrum, dessen stärkster Peak durch das PR_3^+ -Ion gebildet wird, Hinweise darauf, daß eine NHPR-Einheit gebildet wird und sich möglicherweise in Sekundärreaktionen trimerisiert.

Die kristallographischen Daten von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ (Abb. 18) sind in Tab. XIII zusammengefaßt. Raumgruppe und Gitterkonstanten von 16 wurden am Vierkreisdiffraktometer ermittelt. Die Struktur wurde als Testbeispiel für die Verwendbarkeit von verschiedenen Programmsystemen sowohl am Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg (CD 3300) als auch an einem Strukturrechner (PDF 11/45) im Institut für Kristallographie bestimmt.

Tab. XIII: kristallographische Daten von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$

$a = 1535,5 \text{ pm}$	$\alpha = 114,847^\circ$	$z = 2$
$b = 1233,3 \text{ pm}$	$\beta = 75,232$	Raumgruppe $P \bar{1}$
$c = 1020,4 \text{ pm}$	$\gamma = 114,841$	
konventioneller R-Wert: 7,98, gewichteter R-Wert: 5,85 für 3893 Reflexe		

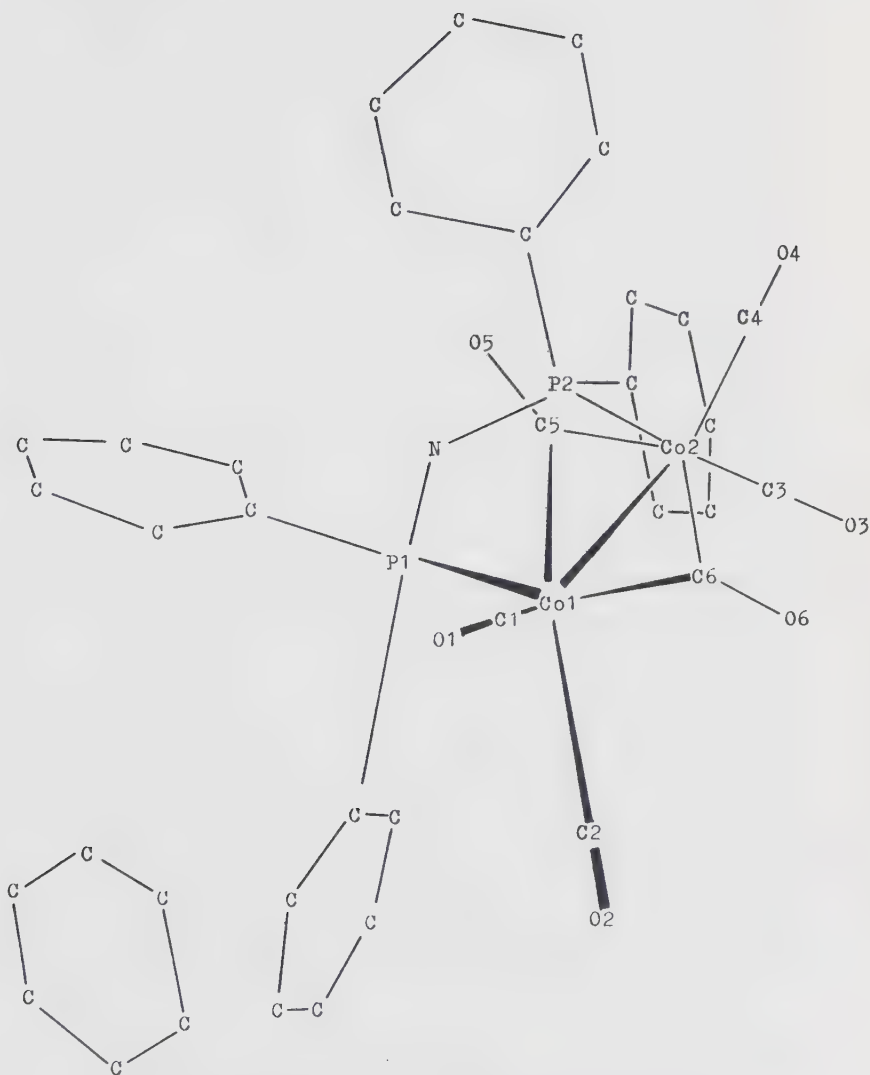


Abb. 18: Molekülaufbau von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß 16 neben den 2 Co-Atomen, deren kurzer Abstand (Tab. XIV) auf das Vorhandensein einer Co-Co-Bindung hinweist, 4 endständige CO-Gruppen und 2 Brücken-CO-Gruppen besitzt. Das zweizählige Phosphin überbrückt die beiden Kobaltatome. Wie im kristallinen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁸¹ liegen bei der phosphin-substituierten Verbindung 16 die Co-C-Abstände der endständigen CO-Gruppen um 180 pm, die längeren der Brücken-CO-Gruppen erwartungsgemäß um 192 pm. Der Co-Co-Abstand ist um ca. 6 pm kürzer (Tab. XIV). Vergleicht man neben den Bindungsabständen auch die -winkel, so kann man wie bei $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ von einer verzerrten oktaedrischen Umgebung um jedes Co-Atom sprechen, wenn man der 6. Position, die die Co-Co-Bindung einnimmt, den Charakter eines "virtuellen Atoms"⁸¹ einräumt. Berücksichtigt man nur die umgebenden C- und P-Atome, so besitzt jedes Kobaltatom eine verzerrte tetragonal-pyramidale Umgebung. Für die P-N-Bindungsabstände werden Werte zwischen 168 und 170 pm gefunden (Tab. XIV). Sie liefern Hinweise, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs über P-N-P delokalisiert sein könnte. Eine endgültige Entscheidung könnte die verfeinerte Röntgenstrukturanalyse bringen. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die in Tab. XIV angegebenen Daten nur vorläufiger Natur sind. Die endgültigen, verfeinerten Röntgendaten sind in der Diplomarbeit von G. Zoubek⁷⁵ zu finden.

81) G. G. Summer, P. P. Klug u. L. E. Alexander, Acta Cryst. 17, 732 (1964).

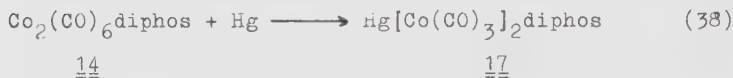
Tab. XIV: Einige intramolekulare Bindungsabstände und Bindungswinkel

Bindungsabstände (pm)		Bindungswinkel (°)	
Co1-Co2	245,7	C1-Co1-C2	105,05
Co1-C2	181,1	C4-Co2-C3	104,04
Co1-C1	178,5	Co1-C5-Co2	79,80
Co2-C3	177,6	Co1-C6-Co2	79,18
Co2-C4	177,0	P1-N-P2	125,23
Co1-C5	192,7	C1-Co1-C5	94,74
Co2-C5	194,8	C5-Co1-C6	83,59
Co1-C6	190,7	C2-Co1-C6	86,47
Co2-C6	193,1	P1-Co1-C6	144,83
Co1-P1	222,2	P1-Co1-C2	91,51
Co2-P2	222,0	P1-Co1-C1	112,23
P1-N	170,3	P1-Co1-C5	86,32
P2-N	168,7	Co1-P1-N	110,31

F) Einschubreaktionen bei $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ mit Quecksilber und Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe

I) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (17)⁶⁹

Setzt man CO-brückenfreies 14 mit elementarem Hg bei 120°C in THF im Einschlußrohr um [Gl. (38)], so scheidet sich aus der dunkelbraunen Reaktionslösung allmählich schwerlösliches, gelbes $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2$ diphos (17) aus. Mehrmaliges Waschen mit Aceton liefert die analysenreine Verbindung. Sie ist in den gebräuchlichsten



organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und zersetzt sich bei längerem Stehen an der Luft. Wegen der Unlöslichkeit von 17 waren Bestimmungen der relativen Molekülmasse nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß 17 eine höhermolekulare Struktur besitzt. Das Festkörper-IR-Spektrum von 17 ist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nahezu identisch mit dem von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ^{15,38,82} (Tab. XV) und analogen Organophosphinkomplexen⁴². Da für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ eine Struktur A (Abb. 19) mit angenäherter D_{3d} -Symmetrie belegt ist, kann, wegen der

82) H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, J. Organometal. Chem. 46, 139 (1972).

Tab. XV : Charakteristische IR-Absorptionen von

$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{diphos}$ in cm^{-1}

Zuordnung	$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{diphos}$ (17)
$\nu(\text{CO})$ A_{1g}		2028 ss
A_{2u}	1992 m-st	1995 m
	1953 stSch	1951 stSch
E_u	1938 sst	1940 sst
E_g	1910 sSch	1911 mSch
$\delta(\text{CoCO})$		553 s-m
		524 m-st
$\nu(\text{CoC})$		430 s

Abkürzungen siehe Tab. I

Identität der IR-Spektren (Tab. XV) - dies gilt insbesondere auch hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse - für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{diphos}$ eine analoge, aber koordinationspolymere Struktur B (Abb. 19) angenommen werden.

Entsprechend einer Quasi- D_{3d} -Symmetrie der $\text{P}(\text{OC})_3\text{Cong-Co}(\text{CO})_3\text{P}$ -Einheiten sollte man im IR-Spektrum nur 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen A_{2u} und E_u beobachten. Infolge Symmetrierniedrigung im Festzustand ist zusätzlich die E_u -Bande aufgespalten. Gleichzeitig werden auch die eigentlich nur Raman-aktiven A_{1g} - und E_g -Banden IR-aktiv.

Die kürzlich von Manning et al.⁸³ durch Umsetzung von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mit diphos dargestellte Verbindung der Zusammensetzung $\text{HgCo}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ ist mit der hier

83) J. Newman und A. R. Manning, J. C. S. Dalton 1972, 241.

beschriebenen Verbindung 17 auf Grund des IR-Spektrums strukturell nicht identisch. Sie ist am besten als $\text{diphos}(\text{OC})_2\text{CoHg-Co}(\text{CO})_4$ zu formulieren⁸³ und stellt ein Koordinationsisomeres zu 17 dar.

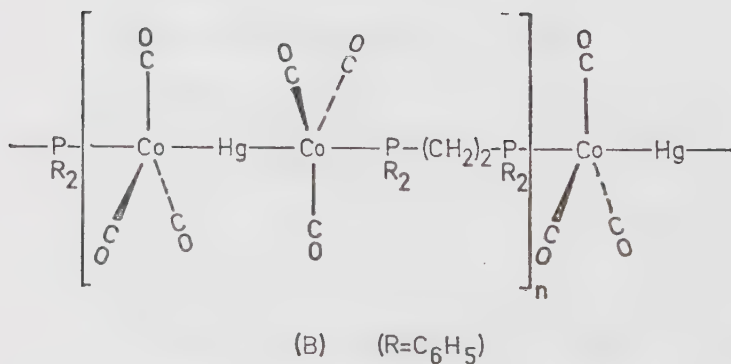
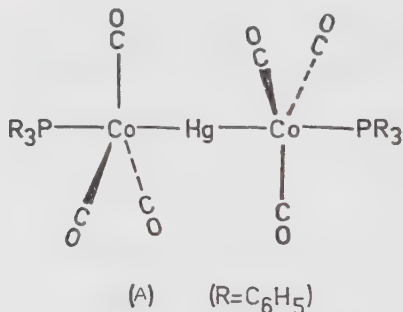
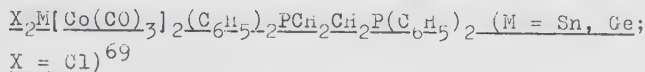
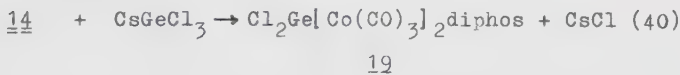
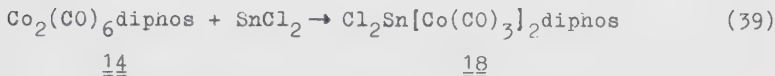


Abb. 19: Struktur von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ ^{15,38,82} und Strukturvorschlag für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{diphos}$ (17);
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

II) Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von



Ähnlich wie Hg lassen sich auch SnCl_2 und GeCl_2 in die Co-Co-Bindung des CO-brückenfreien 14 einschieben [Gl. (39) und (40)]. Die Verbindungen 18 und 19 zeigen allgemein eine begrenzte Löslichkeit. Nur bei der Zinnverbindung 18 war die Löslichkeit für eine



Bestimmung der relativen Molekülmasse ausreichend. Sie deutet darauf hin, daß es sich bei 18 um ein Oligomeres $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2 \text{diphos}]_n$ mit etwa $n = 4$ handelt. Für das schwerer lösliche 19 ist daher ebenfalls eine oligomere Struktur $[\text{Cl}_2\text{Ge}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2 \text{diphos}]_n$ anzunehmen, wenn auch wegen der fehlenden Bestimmung der relativen Molekülmasse eine monomere, cyclische Struktur $(\text{OC})_3\overline{\text{Co-Ge}(\text{Cl})_2\text{-Co}(\text{CO})_3\text{-P}(\text{R})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{R})_2}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) von vornherein nicht gänzlich auszuschließen ist.

Die IR-Spektren von $[\text{Cl}_2\text{M}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2 \text{diphos}]_n$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) (Tab. XVI) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine sehr starke Bande, die entweder von 2 Schultern flankiert ist ($\text{M} = \text{Sn}$) oder nur eine Schulter auf der langwelligen

Seite hat und zusätzlich eine schwache Bande bei höheren Wellenzahlen besitzt ($M = \text{Ge}$). Dieses Bandenmuster wurde auch bei den Komplexen vom Typ $\text{X}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ ($\text{X} =$ Halogen, $\text{R} =$ Aryl oder Alkylrest)⁶ beobachtet. Demgemäß dürften die oligomeren Komplexe 18 und 19 ebenfalls trigonal bipyramidale $\text{PCo}(\text{CO})_3\text{M}$ -Koordinationspolyeder mit trans-Stellung von P und Sn bzw. Ge und äquatorialer Anordnung der CO-Gruppen enthalten [Abb. 20, Strukturvorschlag a].

Tab. XVI: Charakteristische IR-Absorptionen von

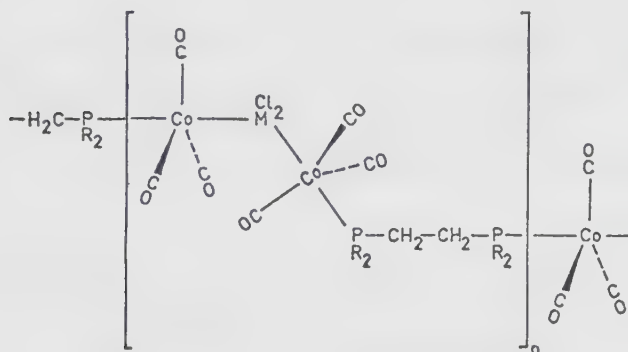
$\text{Cl}_2\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{diphos}$ ($M = \text{Sn, Ge}$) in cm^{-1}

Phase	M = Sn (<u>18</u>)		M = Ge (<u>19</u>)	
	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^x	Aceton
$\nu(\text{CO})_{A_1}$	2020 Sch	2020 Sch	2038 s-m	2020 s
E	1993 sst	1997 sst	1996 sst	2000 m
	1970 Sch	1978 Sch	1975 stSch	1985 Sch
$\delta(\text{CoCO})$	560 m-st		559 st	
	530 st		526 sst	
$\nu(\text{CoC})$			430 s	
$\nu(\text{GeCl})$			345 s	
			320 s	

Abkürzungen siehe Tab. I

Für diese Koordinationspolyeder der Punktgruppe C_{3v} fordert die Schwingungsanalyse 2 (CO)-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E, wobei in den Spektren der festen

und gelösten Verbindungen die Schwingung der Rasse E jeweils aufspaltet. Die CO-Valenzschwingungsbande der Rasse A_1 ist wegen der weitgehenden gegenseitigen Auslöschung der 3 in einer Ebene liegenden CO-Dipole nur wenig intensiv. Insgesamt ergibt sich für die $MCo(CO)_3P$ -Koordinationspolyeder ($M = Sn, Ge$) sowohl für den Festzustand als auch bei den gelösten Verbindungen eine deutliche Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s .

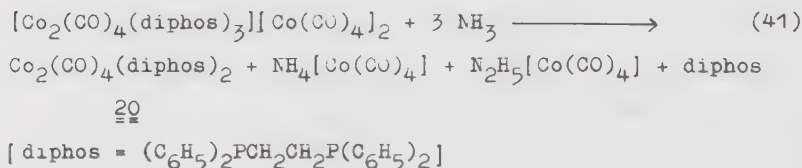


(A) ($R = C_6H_5$, $M = Sn, Ge$)

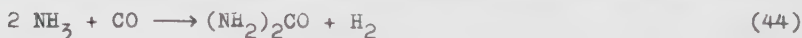
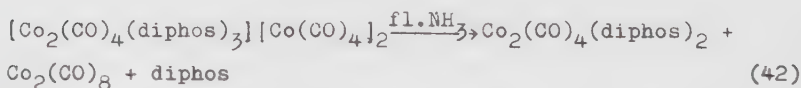
Abb. 20: Strukturvorschlag für die Verbindungen 18 und 19

G) Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$
mit flüssigem Ammoniak zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Erhitzt man $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ¹⁷ in flüssigem NH_3 zwölf Stunden bei 60°C , so erhält man wie in Abschnitt D I 1 keinen Carbamoylkomplex, sondern analog Gl. (22) als Hauptprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_2$ (20) [Gl. (41)].



Auch bei dieser Umsetzung wird kein CO und H_2 gefunden. Deshalb erscheint die Bildung von 20 durch Symproportionierung unwahrscheinlich [Gl. (42) - (44)].

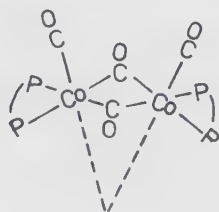


Der Nachweis für die Bildung von $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Co}(\text{CO})_4]$ konnte nicht erbracht werden, da es wie $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nur in flüssigem NH_3 stabil sein dürfte. Bei Abwesenheit dieses Lösungsmittels tritt Zersetzung ein.

20 wurde von H. Behrens et al.⁵⁷ aus dem Olefinkomplex $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ durch Substitution mit diphos synthetisiert [Gl. (25); $2\text{L} = \text{diphos}$].

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_2$ löst sich in Benzol, THF und Aceton mit rotbrauner Farbe. In aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln ist 20 praktisch unlöslich.

Das Festkörper-IR-Spektrum der nach Gl. (41) erhaltenen Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_2$ zeigt im Bereich endständiger CO-Gruppen 2 $\nu(\text{CO})$ - und im Bereich der Brücken-CO-Gruppen ebenfalls 2 $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen (Tab. XVII). Weiterhin wurden auch erstmals die Schwingungen der $(\text{Co}_2\text{C}=\text{O})$ - und (CoCO) -Gruppen im Bereich von $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. 20 kommt die schon länger bekannte Struktur A (Abb. 21) zu^{57,74}.



(A)

Abb. 21: Struktur von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_2$.

Tab. XVII: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_4$ -
(diphos) $_2$ in cm^{-1}

Phase	fest ^x
$\nu(\text{CO})$	1964 m-st 1920 st
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1749 m 1722 st
$\delta(\text{Co} \rightarrow \text{C}=\text{O})$	647 s-mSch 630 m-st
$\delta\text{R}(\text{Lig})$	618 mSch
$\delta(\text{CoCO})$	570 s-m 553 m 530 m-st ?
$\nu(\text{CoC})$	437 s-mSch 430 m-st

Abkürzungen siehe Tab. I

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Allgemeine Vorbemerkungen

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Als Schutzgas wird Stickstoff verwendet. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre sowie dickwandige Einschlußrohre mit stählernen Schutzhülsen. Alle verwendeten Lösungsmittel sind N_2 -gesättigt und absolutiert. Das verwendete NH_3 wird über metallischem Natrium getrocknet. Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet.

II) Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung der Metalle sowie von Phosphor und Arsen schließt man die Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe nach B. Wurtzschmitt⁸⁴ auf. Kobalt wird komplexometrisch bzw. als $Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ bestimmt. Phosphor wird als $MgNH_4PO_4$ gefällt. Im isolierten Niederschlag wird der Magnesiumanteil dann komplexometrisch bestimmt.

84) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

Arsen wird als Ag_3AsO_4 gravimetrisch ermittelt. Quecksilber wird als Sulfid gefällt. Die Analyse der Halogene erfolgt nach der Methode von Petuchov et al.⁸⁵.

III) Bemerkungen zu den Messungen

Für die Messungen werden folgende Geräte verwendet:

IR	Beckman IR 7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit CsJ-Austauschoptik Beckman Gitterspektrograph IR 12 Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 12
FIR	Beckman Fourier-Spektralphotometer IR 720
Raman	Cary Modell 82
Massenspektrum	Varian CH-5
Rel. Mol.-Masse	Hewlett-Packard Mechrolab 301 A Knauer Dampfdruck-Osmometer
Leitfähigkeit	WTW LH 39
^{31}P -NMR	JEOL JNMPS-100 100-MHz-Kernresonanzgerät mit Fourier-Pulseinheit und 12K-Computer von Nicolet Typ 1080
^1H -NMR	JEOL C-60
Röntgenstruktur	Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 mit monochromatisierter Mo-Strahlung

85) G. G. Petuchov und T. V. Guseva, Z. Analyt. Chem. 208, 375 (1965).

B) Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit R_2PCH_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

I) Bis(diphenylmethylphosphin)-tricarbonyl-kobalt(+I)-
tetracarbonylkobaltat(-I), $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$,
(1)

Zu einer auf mindestens -35°C abgekühlten Lösung von 600 mg (1,75 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 30 ml n-Hexan tropft man langsam unter Rühren 702 mg (3,51 mmol) R_2PCH_3 in 10 ml n-Hexan. Während des Zutropfens fällt unter CO-Entwicklung ein ockerfarbener Niederschlag aus. Man läßt ca. 1-2 Std. bei -35°C abreagieren und zur Abscheidung des Niederschlags die Reaktionsmischung ca. 2 Std. in der Tiefkühltruhe stehen. Anschließend wird die überstehende kalte n-Hexan-Lösung abdekantiert und das Disproportionierungsprodukt auf einem Uhrenglas ca. 5 min an der Luft stengelassen; dabei verdampft anhaftendes n-Hexan und das Produkt wird gleichzeitig trocken. Jede Berührung mit feuchten Händen oder anderen Lösungsmitteldämpfen als n-Hexan ist dabei zu vermeiden, da sonst sofort ein braunes Öl entsteht, das Anteile von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ enthält, welches durch Umlagerung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ unter CO-Entwicklung entsteht. 1 ist in Aceton löslich und in n-Hexan, Petroläther, Benzol und Methanol schlecht löslich. Zers.-P.: 58°C . Ausb. ca. 76%.

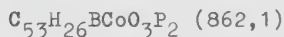
$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (714,0)

Ber. C 55,46 H 3,67 Co 16,51 P 8,68

Gef. C 54,85 H 3,54 Co 16,98 P 8,14

II) Bis(diphenylmethylphosphin)-tricarbonyl-kobalt(+I)-tetraphenylborat, $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, (1)

Man löst 335 mg (0,47 mMol) 1 in einem Aceton/Methanol-Gemisch (7:10) und tropft unter Rühren eine filtrierte Lösung von 342 mg (1mMol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 5 ml Aceton zu. Anschließend zieht man das Aceton i. Vak. ab, filtriert den gelben Niederschlag ab (G3) und wäscht dreimal mit 10 ml CH_3OH und danach mit 25 ml n-Hexan. 2 trocknet man anschließend i. Hochvak.. Sämtliche Arbeiten werden bei einer Temperatur von mindestens -35°C durchgeführt. 2 ist in Methanol, n-Hexan, Petroläther und Benzol schwerlöslich, in Aceton gut löslich. Zers.-P.: $158-159^\circ\text{C}$. Ausb. ca. 65%.



Ber. C 73,78 H 5,38

Gef. C 74,65 H 5,26

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 55,95 mg in 50 ml;

$\mu = 73,8 [\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{Mol}^{-1}]$.

III) 1.2-Bis(diphenylmethylphosphin)-hexacarbonyl-dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$, (2)

In einem Schlenkrohr werden 595 mg (1,74 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 696 mg (3,48 mMol) R_2PCH_3 und 37 ml Benzol unter Kühlung mit flüssiger Luft eingefroren. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf ca. 20°C erwärmen

und 12 Stdn. stehen. Bildet sich nur eine dunkelbraune Reaktionslösung, so wird auf 3-5 ml eingeeengt, filtriert (G3) und bei Raumtemperatur stehenlassen. Es fällt analysenreines 3 aus.

Enthält die Reaktionslösung noch Anteile eines rotbraunen Öls, so rührt man die benzolische Lösung noch 2-3 Stdn. bei 60-80°C, zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt in ca. 3-5 ml Benzol erneut auf und filtriert (G3). Es fällt das braunrote 3 aus, das portionsweise mit 75 ml Petroläther gewaschen und anschließend im Hochvak. getrocknet wird. Durch Zugabe von ca. 10 ml Petroläther zur benzolischen Reaktionslösung kann weiteres $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ gewonnen werden.

3 läßt sich durch Rühren von 1 bei 60-80°C in Benzol gewinnen. 1 bildet bei Lösungsmittelzugabe sofort ein rotbraunes Öl, das dann wie oben beschrieben aufgearbeitet wird. 3 ist in Aceton, CH_2Cl_2 , Dioxan, THF, Äther und Benzol löslich, in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie Wasser schwerlöslich. Zers.-P.: ab 175°C. Ausb. ca. 91%.

Wird die Reaktion im Einschlußrohr durchgeführt, so kann an der Geissler-Pumpe freigesetztes CO volumetrisch bestimmt werden.

Gasanalyse: 71 ml CO entspr. 1,82 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theoret. 2 Mol CO).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (686,0)

Ber. C 55,97 H 3,82

Gef. C 55,80 H 4,17

Rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 : 707

$\rho_{pyk} = 1,3838 [gcm^{-3}]$

IV) Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-
tetracarbonylkobaltat(-I), $[Co(CO)_2(R_2PCH_3)_3][Co(CO)_4]$.
(4)

Zu einer Lösung von 1,915 g (5,60 mMol) $Co_2(CO)_8$ in 25 ml Dioxan wird eine Lösung von 4,230 g (21,15 mMol) R_2PCH_3 in 25 ml Dioxan langsam unter Rühren zugetropft. Läßt man ca. 12 Stdn. reagieren, so fallen gelbe Kristalle aus der braunen Reaktionslösung aus. Unter Umständen erhält man zwei Phasen, eine tiefbraune und darüber eine rotbraune. Im Verlauf mehrerer Tage kristallisiert im Kühlschrank aus dem mit Petroläther überschichteten, tiefbraunen Öl 4 aus. Das hellgelbe 4 wird abfiltriert (33) und zur Abtrennung des bei der Reaktion mitgebildeten $Co_2(CO)_8(R_2PCH_3)_2$ (2) portionsweise mit 50 ml Benzol gewaschen. Anschließend wäscht man noch dreimal mit 25 ml Petroläther und trocknet i. Hochvak.. 4 löst sich in Aceton und CH_2Cl_2 relativ gut, in C_2H_5OH und CH_3OH mittel bis schlecht und ist in Benzol, Petroläther und Cyclohexan schwerlöslich.

4: Zers.-P.: $125^{\circ}C$. Ausb. ca. 58%.

$C_{42}H_{54}Co_2O_6P_3$ (386,1)

Ber. C 60,94 H 4,44 Co 13,30 P 10,49

Gef. C 60,59 H 4,46 Co 13,54 P 9,92

Leitfähigkeit in Aceton (20°C : 117,61 mg in 50 ml
Aceton, $\mu = 97 \text{ [cm}^2\Omega^{-1}\text{Mol}^{-1} \text{]}$).

Zur Isolierung des Nebenprodukts 3 wird das Waschbenzol auf ca. 3-5 ml eingeengt und dann mit 10 ml Petroläther versetzt. Der rotbraune Niederschlag wird abgefrittet (G3), portionsweise mit ca. 30 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 2%.

3: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (686,0)

Ber. C 55,97 H 3,82

Gef. C 56,43 H 3,97

V) Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-tetraphenylborat, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (5)

Zur Darstellung von 5 löst man 750 mg (0,85 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 5-10 ml Aceton und verdünnt die Lösung mit 10 ml CH_3OH . Dann tropft man unter Rühren eine filtrierte Lösung von 660 mg (1,92 mmol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 5 ml Aceton zu. Man engt das Lösungsgemisch i. Vak. solange ein, bis gelborange Kristalle ausfallen. 5 wird dreimal mit 10 ml CH_3OH gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zers.-P.: ab 159°C. Ausb. ca. 70%.

$\text{C}_{65}\text{H}_{59}\text{BCoO}_2\text{P}_3$ (1034,1)

Ber. C 75,43 H 5,75

Gef. C 75,73 H 5,62

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 109,7 mg in 50 ml Aceton,
 $\mu = 74 \text{ [cm}^2\Omega^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{]}.$

VI) Tris(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I)-
hexafluorophosphat, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{PF}_6]_1$ (6)

Hierzu löst man 305 mg (0,34 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]$
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 10 ml Aceton, verdünnt die acetonische Lösung
mit 25 ml CH_3OH , filtriert (G3) und tropft eine filtrierte
Lösung von 260 mg (1,60 mMol) $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ in 3 ml Methanol
zu. Anschließend engt man das Lösungsmittelgemisch
i. Vak. ein bis ein hellgelber Niederschlag ausfällt.
6 wird abfiltriert, dreimal mit ca. 10 ml CH_3OH ge-
waschen und i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P.: ab 175°C.
Ausb. ca. 85%.

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{CoF}_6\text{O}_2\text{P}_4$ (860,1)

Ber. C 57,20 H 4,57

Gef. C 58,06 H 4,49

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 51,32 mg in 50 ml Aceton,
 $\mu = 120 \text{ [cm}^2\text{Mol}^{-1}\Omega^{-1}\text{]}.$

C) Derivate von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

I) Bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-kobalt(0)]-
quecksilber, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (7)

Man läßt 385 mg (0,56 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ (3), gelöst in 25 ml über LiAlH_4 aufbewartem THF, und 5,141 g (25,63 mmol) Quecksilber drei Tage bei 120°C im Einschlußrohr miteinander reagieren. Dann wird die Reaktionsmischung in einen Tropftrichter mit Stickstoffansatz überführt und das überschüssige Quecksilber abgetrennt. Das THF wird i. Vak. abgedampft und der gelbbraune Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Methylenchloridlösung filtriert man (G3) und versetzt sie mit 50 ml Petroläther. Es fällt ein grüner Niederschlag aus, der abfiltriert (G3) und verworfen wird. Aus der CH_2Cl_2 /Petroläther-Lösung scheiden sich nach drei bis acht Tagen gelbe Kristalle ab. Die analysenreinen Kristalle werden i. Vak. getrocknet.

An Stelle von CH_2Cl_2 kann der gelbbraune Rückstand auch in Benzol aufgenommen werden. Die weitere Aufarbeitung ist analog. 7 ist in Benzol, Aceton, THF, CH_2Cl_2 gut löslich, jedoch wird 7 von Donorlösungsmitteln allmählich zersetzt. 7 ist in Petroläther schwerlöslich. Zers.-P.: $161-162^\circ\text{C}$. Ausb. 30%.

Gasanalyse: kein CO

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{HgO}_6\text{P}_2$ (886,6)

Ber. C 43,31 H 2,96

Gef. C 43,69 H 2,85

Rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 : 900

II) Dichloro-bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-kobaltio]zinn.1/3Aceton, $Cl_2Sn[Co(CO)_3R_2PCH_3]_2 \cdot 1/3(CH_3)_2CO$, (8)

In einem Einschlußrohr werden eine Lösung von 525 mg (0,77 mmol) $Co_2(CO)_6(R_2PCH_3)_2$ in 25 ml THF und 250 mg (1,32 mmol) $SnCl_2$ 12 Stdn. auf $60^\circ C$ erhitzt. Nach beendeter Reaktion filtriert man (G3) und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand nimmt man in 10-15 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert (G3) und fällt mit 10-15 ml Petroläther aus. Das gelbrote 8 wird abfiltriert (G3), getrocknet und zur Entfernung der letzten Spuren $SnCl_2$ in 2 ml Aceton/10-15 ml Äther gelöst. Nach 2-3 Tagen kristallisieren in der Tiefkühltruhe gelbbraune Kügelchen aus. Die Kristalle werden abfiltriert (G3), portionsweise mit 10 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 8 ist in THF, Benzol, CH_2Cl_2 , Aceton, $CHCl_3$ und C_2H_5OH mittel bis leicht, in aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Zers.-P.: $169-170^\circ C$. Ausb. ca. 28%. Gasanalyse: kein CO

$C_{33}H_{28}Cl_2Co_2O_{6,33}P_2Sn$ (894,95)

Ber. C 44,25	H 3,15	Co 13,17	Cl 7,92	P 6,92
Gef. C 44,46	H 3,41	Co 13,82	Cl 8,05	P 6,83

Rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 : 863

III) Dibromo-bis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-
kobaltio]zinn, $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_3]_2$ (9)

Man rührt 250 mg (0,36 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ (3),
gelöst in 25 ml THF, 8 Tage mit 240 mg (0,86 mmol) SnBr_2
bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion filtriert (G3)
man, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den
Rückstand in 5-10 ml CH_2Cl_2 auf. Es wird erneut filtriert
(G3) und anschließend das CH_2Cl_2 i. Vak. abgezogen. Man
löst den Rückstand in ca. 15 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter Rückfluß und
läßt dann das rote 9 in der Tiefkühltruhe auskristalli-
sieren. 9 wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet.
9 ist in THF, Benzol, CH_2Cl_2 , Aceton, CHCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
mittel bis leicht, in aliphatischen und cycloaliphatischen
Lösungsmitteln schwerlöslich. Zers.-P.: ab 115°C . Ausb.
ca. 40%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (964,5)

Ber. C 39,81 H 2,72 Co 12,22 Br 16,57 P 6,42

Gef. C 40,14 H 2,60 Co 12,37 Br 16,43 P 5,98

Rel. Mol.-Masse osmometr. in THF: 942

IV) Dichloro-cis[diphenylmethylphosphin-tricarbonyl-
kobaltio]germanium: 1/2 Benzol, $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{P}-$
 $\text{CH}_3]_2$ 1/2 C_6H_6 (10)

Eine Lösung von 490 mg (0,71 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$
in 25 ml THF wird mit 330 mg (1,06 mmol) CsGeCl_3 im Ein-

schlußrohr 12-24 Stdn. auf 60°C erhitzt. Nach Be-
 endigung der Reaktion filtriert (G3) man vom überschüssigen
 Salz ab, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt
 den Rückstand in 5 ml Benzol auf. Durch Zugabe von
 20 ml Petroläther fällt man das orangebraune 10 er-
 neut aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus einem
 Benzol/Petroläthergemisch liefert schließlich das
 analysenreine 10. Es ist in THF, Benzol, CH₂Cl₂, Aceton,
 CHCl₃ und C₂H₅OH mittel bis leicht, in aliphatischen
 und cycloaliphatischen Lösungsmitteln schwerlöslich.
 Zers.-P.: ab 195°C. Ausb. ca 48%.

Gasanalyse: kein CO



Ber. C 48,36 H 3,37 Co 13,57 Cl 8,16 P 7,13

Gef. C 48,78 H 3,38 Co 13,24 Cl 8,05 P 6,89

Rel. Mol.-Masse osmometr. in CH₂Cl₂: 790

D) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Co}(\text{CO})_4]$),
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

I) Tetrakis(diphenylmethylphosphin)-tetracarbonyl-
dikobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11)

1) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit
flüssigem Ammoniak zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$

In ein mit 480 mg (0,54 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ gefülltes Einschlußrohr werden bei $-194,5^\circ\text{C}$ ca. 30 ml NH_3 einkondensiert. Man läßt das hochevakuierte und abgeschmolzene Einschlußrohr auf Raumtemperatur erwärmen und schüttelt es dann solange, bis man eine klare, rotbraune ammoniakalische Lösung erhält. Nach einer Reaktionszeit von ca. 12 Std. wird die ammoniakalische Lösung, in der sich gelegentlich metallisch glänzende Kristalle in einer Gewichtsmenge von etwa 1-3 mg abgeschieden haben, entweder zur Bestimmung von eventuell freigesetztem CO und H_2 eingefroren oder nur auf etwa -70°C abgekühlt und in eine gleichfalls auf -70°C abgekühlte Ammoniakfritte dekantiert. Die Kristalle werden isoliert, portionsweise mit 10 ml Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Gewinnung der Hauptmenge von 11 läßt man das NH_3 abdampfen, digeriert den Rückstand sofort mit 8 ml Benzol, filtriert (G3), engt eventuell die benzolische Lösung etwas ein und läßt sie 3-8 Tage stehen. Es fällt

analysenreines, braunes $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ aus. 11 ist in Aceton, Benzol, THF, CH_2Cl_2 sowie aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Nur un- mittelbar nach dem Abdampfen des NH_3 löst sich 11 schlecht bis mittelmäßig in Aceton bzw. Benzol. Zers.-P.: $187-188^\circ\text{C}$. Ausb. ca. 10%.

Gasanalyse: kein CO, kein H_2

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1030,2)

Ber. C 65,23 H 5,09 Co 11,44 P 12,03

Gef. C 65,12 H 4,75 Co 11,18 P 11,84

Zur Bestimmung der rel. Mol.-Masse war die Löslichkeit von 11 in allen gängigen organischen Lösungsmitteln zu gering.

2) Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit reinem R_2PCH_3 zu
 $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$

340 mg (0,99 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2730 mg (13,65 mmol) R_2PCH_3 läßt man in einem Einschlußrohr bei ca. 70°C 30 Stdn. miteinander reagieren. Der braune Reaktionskuchen wird nach beendeter Reaktion 1 Std. mit 50 ml Petroläther und anschließend mit 50 ml Aceton extrahiert. Es bleibt braunes $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11) zurück, das i. Vak. getrocknet wird. Der acetonische Extrakt wird auf ca. 5 ml eingeeengt und mit etwa 25 ml Petroläther versetzt. Es fällt gelbes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) aus,

das abfiltriert (G3) und dreimal mit 15 ml Benzol digeriert und dann portionsweise mit 25 ml Petroläther gewaschen wird.

Gasanalyse: 42 ml CO

11: Ausb. ca. 21%

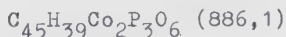


Ber. C 65,23 H 5,09

Gef. C 63,19 H 4,49

Die abweichenden Analysenwerte dürften auf Zersetzungsprodukte, die bei höherer Temperatur entstehen, zurückzuführen sein. Sie können auf Grund der Schwerlöslichkeit von 11 nicht abgetrennt werden.

4: Ausb. ca. 34%



Ber. C 60,94 H 4,44

Gef. C 60,53 H 4,28

3) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) mit
reinem R_2PCH_3 zu $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$

Setzt man 4 mit einem Überschuß von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$ bei 20°C um, so erfolgt keine Reaktion. 265 mg (0,30 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und 4550 mg (22,75 mmol) R_2PCH_3 läßt man in einem Einschlußrohr 2-3 Stdn. bei 100°C miteinander reagieren. Dann wird das Einschluß-

rohr mit flüssiger Luft gekühlt, und man stellt an der Geissler-Pumpe die eliminierte CO-Menge fest. man läßt auftauen und überführt den Inhalt des Einschlußrohrs in ein Extraktionsgefäß und extrahiert je 1 Std. mit 50 ml Petroläther und anschließend mit acetone. Das zurückbleibende braune $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ (11) wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 23%.

CO-Menge: 19 ml CO (theoret. bei quantitativem Umsatz 13,4 ml)

11: $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1030,2)

Ber. C 65,23 H 5,09

Gef. C 63,17 H 4,71

Abweichende Analysenwerte: siehe 11

II) Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}$, NCO; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Verbindungen $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}$, NCO) erhält man durch UV-Bestrahlung acetonischer Lösungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (Ansatz: ca. 0,25 mmol) in Anwesenheit der suspendierten Salze KX ($\text{X} = \text{J}$, OCN), die in fünf- bis sechsfachem Überschuß zugesetzt werden. Die Bestrahlungsdauer beträgt ca. 3 Stdn.. Anschließend filtriert man das unumgesetzte Salz KX ab (G3), zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und digeriert den

Rückstand mit 3-5 ml Benzol. Man versetzt mit 5-25 ml Petroläther und läßt im Kühlschrank auskristallisieren. Ausb. ca. 70%.

1) Jodo-bis(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-kobalt(+I),
 $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{J}$, (12)



Ber. C 52,34 H 4,08 Co 9,18 J 19,77 P 9,65

Gef. C 52,42 H 4,46 Co 9,32 J 19,65 P 9,42

Zers.-P.: 168°C, rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 : 628

2) Isocyanato-bis(diphenylmethylphosphin)-dicarbonyl-
kobalt(+I), $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCO}$, (13)



Ber. C 62,47 H 4,71 N 2,51 Co 10,58 P 11,12

Gef. C 62,06 H 5,33 N 2,33 Co 10,24 P 10,87

Zers.-P.: ab 124°C, rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 :
 520

E) Komplexchemisches Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegenüber
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (E = P, As) und $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$

I) 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan-hexacarbonyl-di-
kobalt(0)(Co-Co), $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$,
(14)

In einem ca. 50 ml fassenden Einschlußrohr werden 985 mg (2,88 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 1150 mg (2,89 mMol) frisch aus Cyclohexan umkristallisiertes 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan und 25 ml Benzol unter Kühlung mit flüssiger Luft eingefroren. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch i. Vak. auf ca. 20°C erwärmen und ca. 3-12 Stdn. stehen. Aus Sicherheitsgründen bewahrt man das Einschlußrohr in einer Eisenhülle auf. Soll die eliminierte CO-Menge bestimmt werden, so wird das Reaktionsgemisch im Einschlußrohr erneut eingefroren und das entstandene Gas abgepumpt und volumetrisch bestimmt. Allgemein wird nach beendeter Reaktion die dunkelbraune benzolische Lösung filtriert und mit ca. 50 ml Petroläther versetzt. Das dabei ausfallende orange bis hellbraune 14 wird abfiltriert (G3) und je zweimal mit ca. 25 ml Petroläther bzw. n-Pentan gewaschen. Sollte bei der Synthese von 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan in flüssigem Ammoniak $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ mitgebildet worden sein und somit bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ (R = C_6H_5) (16) in Spuren entstanden sein, so läßt man die benzolische Reaktionslösung mindestens 2 Tage stehen - es kristallisiert 16 aus - bevor man mit Petroläther versetzt. Die luft-

empfindliche Verbindung ist in Benzol, THF, Aceton, CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich und in Petroläther und Cyclohexan schwerlöslich. Nach ^1H -NMR-Messungen ist sie diamagnetisch. Zers.-P.: ab 147°C . Ausb. ca. 85%.

Gasanalyse: 111 ml (4,96 mMol) CO entspricht 1,72 Mol CO/
Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theoret. 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$)

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (684,0)

Ber. C 56,14 H 3,54 Co 17,23 P 9,06

Gef. C 55,76 H 3,25 Co 17,90 P 8,55 N 0,00

Rel. Mol.-Masse osmometr. in C_6H_6 : 696

II) 1.2-Bis(diphenylarsino)äthan-hexacarbonyl-dikobalt(0)
 $(\text{Co-Co})_2 \cdot \text{Co}_2(\text{CO})_6 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, (12)

In einem ca. 50 ml fassenden Einschlußrohr werden 627,5 mg (1,83 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 892 mg (1,84 mMol) frisch aus CH_2Cl_2 umkristallisiertes 1.2-Bis(diphenylarsino)äthan und 25 ml Benzol unter Kühlung mit flüssiger Luft eingefroren. Das Reaktionsgemisch läßt man sodann i. Vak. auf 20°C erwärmen und etwa 10 Stdn. stehen. Sicherheitsgründe erfordern wiederum eine Aufbewahrung des Einschlußrohres in einer Eisenhülle. Zur Bestimmung der eliminierten CO-Menge wurde das Reaktionsgemisch erneut eingefroren und das entstandene Gas abgepumpt und volumetrisch bestimmt. Nach dem Auftauen fällt das burgunder-

rote 15 analysenrein an. Es wird abfiltriert und zweimal mit 25 ml Petroläther gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Auf Zugabe von ca. 50 ml Petroläther läßt sich aus der Mutterlauge weiteres 15 isolieren. Das sehr luftempfindliche 15 ist löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Benzol. In Aceton ist es nur mäßig löslich. Auf die Giftigkeit der Verbindung (s. allgemeiner Teil) sei nochmals ausdrücklich hingewiesen. Zers.-P.: ab 177°C .
Ausb. ca. 90%.

Gasanalyse: 81 ml (3,62 mMol) CO entspricht 1,98 Mol CO/
Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theoret. 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ (771,9)

Ber. C 49,75 H 3,13 As 19,41 Co 15,27

Gef. C 49,85 H 2,73 As 20,19 Co 15,46

Rel. Mol.-Masse osmometr. in CH_2Cl_2 : 754

III) Ni- μ -carbonyl-bis(diphenylphosphino)amin-tetracarbonyl-dikobalt(0) $(\text{Co}-\text{Co}) \cdot 1,2$ Benzol, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-PNHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ (16)

In einem ca. 100 ml fassenden Schlenkrohr werden 700 mg (2,05 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 815 mg (2,11 mMol) $\text{NH}(\text{PR}_2)_2$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) und 25 ml Benzol unter Kühlung mit flüssiger Luft eingefroren. Das Reaktionsgemisch läßt man i. Vak.

auf 20°C erwärmen und etwa 1 Tag stehen. Aus der benzolischen Reaktionslösung kristallisiert 16 aus. Man wäscht portionsweise mit 10-25 ml Petroläther und trocknet i. Vak..

Auf Zugabe von 50 ml Petroläther läßt sich aus der Mutterlauge weiteres 16 gewinnen. Zur Reinigung wird 16 aus einer Benzol/Petroläther-Lösung (1:2) umkristallisiert. 16 ist in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton, THF und Benzol mittelmäßig löslich, in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich.

Zers.-P.: ab 161°C. Ausb. ca. 30%.



Ber. C 55,80 H 3,41 N 1,97

Gef. C 55,87 H 3,64 N 1,97

Rel. Mol.-Masse osmometr. in Aceton: 697

F) Derivate von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [C_6H_5] $_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]

I) Catena(bzw. Cyclo)-[μ -1,2-bis(diphenylphosphino)-
äthan-tricarbonylkobalt- μ -quecksilber-tricarbonyl-
kobalt]_n [$\text{Hg}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]_n (17)

Läßt man 305 mg (0,446 mmol) 14, gelöst in 30 ml THF, und 2065 mg (10,3 mmol) Hg 4 Tage bei 120°C im Einschlußrohr miteinander reagieren, so scheidet sich nach Abtrennen von unumgesetzten Hg allmählich gelbes, feinverteiltes 17 ab. Nach dem Abfiltrieren (G4) wird mit 25 ml Aceton dreimal gewaschen und anschließend i. Vak. 3-4 Stdn. getrocknet. Die in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig lösliche Verbindung liegt dann analysenrein vor. Schmp.: 222-223°C. Ausb. ca. 10%. Gasanalyse: kein CO. Zur Bestimmung der rel. Mol.-Masse war die Löslichkeit von 17 in CHCl_3 bzw. C_6H_6 zu gering.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{HgO}_6\text{P}_2$ (884,6)

Ber. C 43,41 H 2,73 Co 13,32 Hg 22,68 P 7,00

Gef. C 42,93 H 3,15 Co 12,93 Hg 22,12 P 6,63

II) Catena(bzw. Cyclotetrakis)-[μ-1.2-bis(diphenylphosphino)äthan-tricarbonylkobalt-μ-(dichloro)zinn-tricarbonylkobalt]_n [Cl₂Sn{Co(CO)₃}₂(C₆H₅)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂]_n (18)

Zu einer Lösung von 1065 mg (1,56 mmol) 14 in 30 ml THF gibt man 340 mg (1,79 mmol) SnCl₂. Die Reaktionsmischung wird bei 20°C 8-12 Stdn. gerührt. Nach beendeter Reaktion filtriert man (G3) und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Als Rückstand erhält man 18, das in 5-10 ml CH₂Cl₂ gelöst, filtriert (G3) und mit 50 ml Petroläther gefällt wird. Zur Reinigung löst man das gelbbraune 18 noch 2-4 Mal in 5-10 ml Benzol und fällt jeweils mit ca. 25 ml Petroläther aus. 18 ist in THF, Benzol, CH₂Cl₂ und Aceton mäßig löslich, wobei der Alterungsgrad eine Rolle spielt. Beim Stehenlassen an der Luft entsteht allmählich ein Zersetzungsprodukt grünblauer Farbe. Schmp.: 152-154°C. Ausb. ca. 56%. Gasanalyse: kein CO.

C₃₂H₂₄Cl₂Co₂O₆P₂Sn (873,6)

Ber. C 43,96 H 2,77 Co 13,49 Cl 8,12 P 7,09

Gef. C 43,51 H 3,18 Co 14,21 Cl 7,51 P 6,34

Rel. Mol.-Masse osmometr. in CH₂Cl₂: ca. 3600.

III) Catena(bzw. Cyclo)-[μ -1,2-bis(diphenylphosphino)äthan-
tricarboxylkobalt- μ -(dichloro)geranium-tricarboxyl-
kobalt], [Cl₂Ge{Co(CO)₃}₂(C₆H₅)₂POCH₂CH₂P(C₆H₅)₂]_n
(19)

Eine Lösung von 220 mg (0,322 mmol) 14 und 312 mg
 (1 mmol) CsGeCl₃ in 25 ml THF wird im Einschlußrohr
 12 Stdn. auf 60°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion fil-
 triert man (G3) und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab.
19 wird nun 2-5 Mal in 5-10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, fil-
 triert (G3) und jeweils mit ca. 25 ml Petroläther wieder
 ausgefällt. Das orangefarbene 19, das insgesamt ein
 schlechteres Lösungsverhalten als 18 zeigt, ist in THF,
 CH₂Cl₂ und Aceton mäßig löslich, in Benzol, Petroläther
 und Wasser schwer löslich. Auch hier ist der Alterungs-
 grad entscheidend. Schmp.: 159-160°C. Ausb. ca. 82%.
 Gasanalyse: kein CO. Zur Bestimmung der rel. Mol.-Masse
 war die Löslichkeit von 19 zu gering.

C₃₂H₂₄Cl₂Co₂GeO₆P₂ (827,5)

Ber. C 46,41 H 2,92 Co 14,24 Cl 8,57 P 7,49

Gef. C 46,70 H 3,98 Co 13,87 Cl 9,08 P 6,96

g) Umsetzung von [Co₂(CO)₄(R₂POCH₂CH₂PR₂)₂][Co(CO)₄]₂
(R = C₆H₅) mit flüssigem Ammoniak zu Di- μ -carbonyl-
di[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]-dicarbonyl-dikobalt(0)
(Co-Co), Co₂(CO)₄(R₂POCH₂CH₂PR₂)₂, (20)

man läßt 245 mg (0,14 mmol) [Co₂(CO)₄(R₂POCH₂CH₂PR₂)₂]

$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, das nach der von A. Sacco¹⁷ beschriebenen methode hergestellt wurde, mit ca. 50 ml fl. NH_3 12 Stdn. bei 60°C reagieren. Man kühlt auf -70°C ab und filtriert die ausgefallenen purpurfarbenen Nadeln ab. Sie werden noch zwei- bis dreimal mit ca. 20 ml fl. NH_3 gewaschen und dann i. Vak. getrocknet. Zur Isolierung der Hauptmenge $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{R}_2)_2$ läßt man das NH_3 abdampfen, nimmt in 25 ml Benzol auf und fällt durch Zugabe von 50 ml Cyclohexan 20 erneut aus. Das mit $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ verunreinigte 20 wird portionsweise mit 200-300 ml warmen Cyclohexan digeriert und dann in ca. 5 ml Benzol gelöst. Es fällt nach einiger Zeit analysenreines 20 aus. Ausb. ca. 56%.

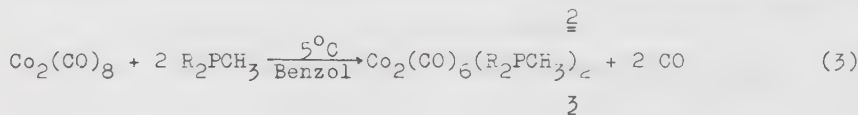
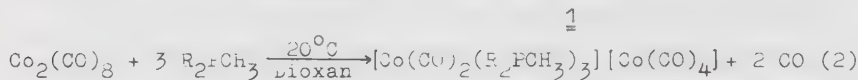
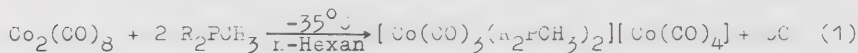
$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (1026,8)

Ber. C 65,51 H 4,71

Gef. C 65,79 H 4,77

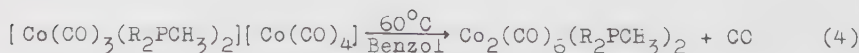
Z U S A M M E N F A S S U N G

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen setzt sich Diphenylmethylphosphin (R_2PCH_3) mit $Co_2(CO)_8$ unter Eliminierung von CO sowohl zu den Disproportionierungsprodukten $[Co(CO)_3(R_2PCH_3)_2][Co(CO)_4]$ und $[Co(CO)_2(R_2PCH_3)_3][Co(CO)_4]$ als auch zum Substitutionsprodukt $Co_2(CO)_6(R_2PCH_3)_2$ um [Gl. (1) - (3)].

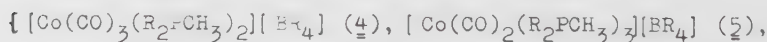


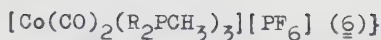
(R = C_6H_5 , gilt allgemein)

$[Co(CO)_3(R_2PCH_3)_2][Co(CO)_4]$ lagert sich bei höherer Temperatur ($60^\circ C$) in benzolischer Lösung in $Co_2(CO)_6(R_2PCH_3)_2$ um [Gl. (4)].



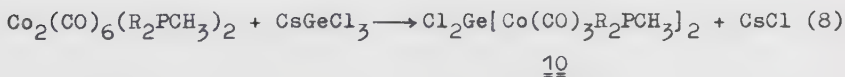
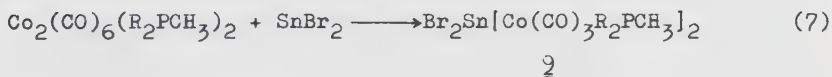
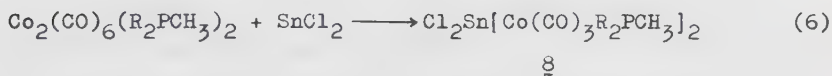
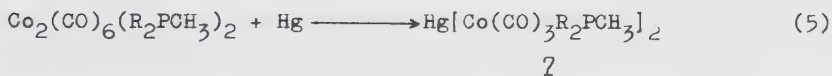
In 1 und 2 läßt sich das $[Co(CO)_4]^-$ -Anion durch Umsetzungen mit $Na[BR_4]$ bzw. $NH_4[PF_6]$ gegen $[BR_4]^-$ und $[PF_6]^-$ austauschen. Man erhält folgende Verbindungen:



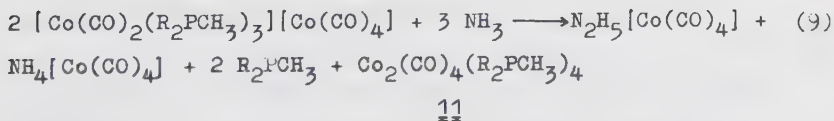


Läßt man R_2PCH_3 ohne Lösungsmittel bei 80-100°C auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ einwirken, so erhält man als Reaktionsprodukte $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$ nebeneinander.

Das substituierte Kobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2$ bildet mit Hg , SnCl_2 , SnBr_2 und GeCl_2 auf Grund seiner Kobalt-Kobalt-Bindung Einschubverbindungen [Gl. (5) - (8)].



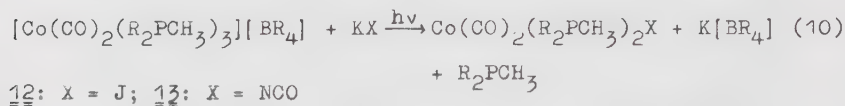
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ reagiert mit fl. NH_3 zu CO-brückenfreiem $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCH}_3)_4$:



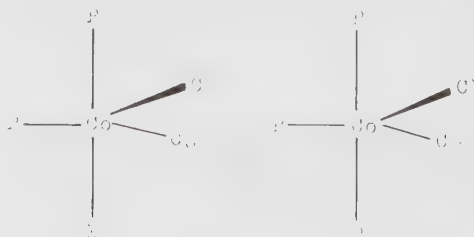
Die zu erwartende Carbamoyl-Verbindung $\text{Co}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3\text{CONH}_2$ konnte nicht isoliert werden. Ebenso scheiterte der Versuch

dieses Carbamoyl durch Reaktion von 2 mit NaNH_2 zu synthetisieren.

Bestrahlt man $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3][\text{BR}_4]$ in Aceton in Gegenwart von suspendiertem KJ und KOCN mit UV-Licht, so erhält man Komplexe des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{NCO}$) [Gl. (10)].



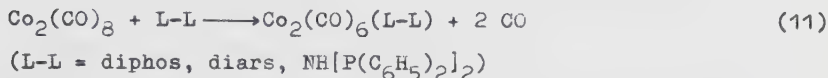
Die CO-Kraftkonstanten (nach Cotton-Kraihanzel) von 12, 13 und vom $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_3)_3]^+$ -Kation werden berechnet, ebenso der Winkel, den die beiden CO-Oszillatoren einschließen. Daraus ergeben sich folgende Strukturen:



Setzt man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in direkter Reaktion sowohl mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (diphos) als auch mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (diars) um, so erhält man die lange gesuchten, CO-brückenfreien Substitutionsprodukte $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos (14) und

$\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars (15) [Gl. (11)].

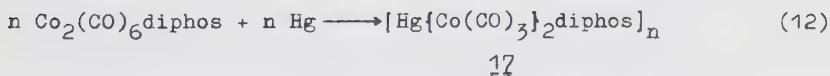
Bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ bildet sich das CO-verbrückte Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}-[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (16) [Gl. (11)].



Ferner konnte festgestellt werden, daß bei der Darstellung von 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan (diphos) in flüssigem NH_3 nach der Vorschrift von Hewertson et al. in geringer Menge $\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ mitgebildet wird. Setzt man den derart gewonlenen Liganden diphos zur Darstellung von 14 gemäß Gl. (11) ein, so kann in Ausbeuten unter 1%

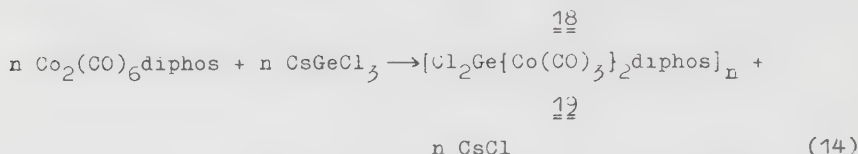
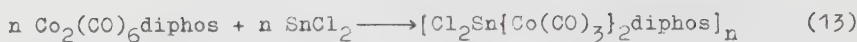
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ mitgebildet werden.

Das CO-brückenfreie $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos (14) unterliegt ebenfalls wie $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{FCH}_3)_2$ Einschubreaktionen. So bildet sich mit Hg ein schwerlösliches Koordinationspolymeres (17) [Gl. (12)].

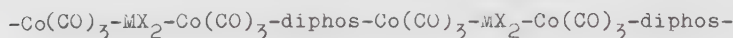


17 ist folgendermaßen strukturiert:

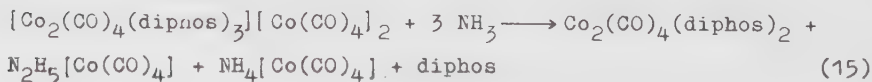
$-\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Hg-Co}(\text{CO})_3\text{-diphos-Co}(\text{CO})_3\text{-Hg-Co}(\text{CO})_3\text{-diphos-}$
 Ähnlich wie Hg lassen sich SnCl_2 und GeCl_2 in die Co-Co-Bindung von 14 einschieben, wobei polymere Komplexe mit gewinkelten $\text{Co}-\overset{\text{X}}{\text{M}}-\text{Co}$ -Bindungen (M = Sn, Ge) gebildet werden [Gl. (13) und (14)].



Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse und der Schwingungsspektren sind für die Zinn- und Germaniumverbindung folgende oligomere Strukturen anzunehmen:



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ setzt sich mit diphos, wie bereits früher von anderen Autoren gefunden, auch zu $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_3]$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ um. Letzteres bildet in flüssigem Ammoniak ebenfalls nicht das erwartete Carbamoylderivat $\text{Co}(\text{CO})_2\text{diphosCONH}_2$, sondern vielmehr entsprechend Gl. (15) das CO-verbrückte Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diphos})_2$, das bereits früher von Behrens et al. auf anderem Wege dargestellt wurde.



Lebenslauf

Norbert Georg Geheeb,

geboren am 28. August 1945 in Burgellern Krs. Bamberg
als Sohn des Metzgermeisters Johann Geheeb und seiner
Ehefrau Anna Geheeb, geb. Herzing.

Seit dem 21. Juli 1972 verheiratet mit Magdalena Geheeb,
geb. Keiling.

Schulbildung:

1951 - 1955 Volksschule in Bamberg

1955 - 1965 Oberrealschule in Bamberg; Reifezeugnis
vom 20. Juli 1965

Wehrdienst:

1965 - 1967 Ausbildung und Einsatz im Fernmeldewesen;
Abgang als Leutnant d. R.

Studium:

Seit dem Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie
an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 16. Februar 1970

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 1. September 1973

Diplomarbeit von Dezember 1972 bis August 1973:

"Kobaltcarbonylkomplexe des 1.2-Bis(diphenylphosphino)-
äthans und verwandte Verbindungen"

Vom 1. 11. 1973 bis 31. 10. 1975 Stipendiat nach dem
Graduiertenförderungsgesetz; seit dem 1. 11. 1975
wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990